

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean BEZAUDUN

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.T.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude des propriétés de catalyseurs au nickel
dans leur emploi comme électrode à hydrogène
d'une pile à combustible**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 juin 1964 devant la Commission d'examen

M. M. Prettre, *Président*

MM. Ch. Eyraud, B. Imelik, Y. Trambouze, *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean BEZAUDUN

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.T.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude des propriétés de catalyseurs au nickel
dans leur emploi comme électrode à hydrogène
d'une pile à combustible**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 juin 1964 devant la Commission d'examen

M. M. Prettre, *Président*

MM. Ch. Eyraud, B. Imelik, Y. Trambouze, *Examineurs*

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMRON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, DŒUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri.

DOYEN

M. BRACONNIER Jean.

ASSESEURS

M. N...

PROFESSEURS

MinéralogieMM.
Physique générale
Botanique
Chimie-physique
Chimie industrielle

Microbiologie et mycologie ..
Mécanique rationnelle et ap-
pliquée
Chimie minérale
Chimie
Chimie organique
Géologie appliquée
Physique expérimentale
Physique industrielle
Astronomie

Zoologie expérimentale
Géologie généraleMM.
Géologie généraleMM.

LONGCHAMRON.
DEJARDIN.
DOUIN.
COURTY.
PRETTE, corr.
de l'Institut.
KUHNER.

MALECOT.
PARIS.
AUMERAS.
COLONGE.
FLANDRIN.
JANIN.
BERNARD.
DUFAY Jean,
corr. de l'Inst.
NIGON
GAUTHIER Henri.
VIRET.

Zoologie
Chimie biologique
Chimie
Méthodes mathématiques de la
physique
Chimie-physique appliquée ...
Physique nucléaire
Physiologie
Electronique
Physique

Botanique
Minéralogie
Physique nucléaire
Chimie organique
Chimie industrielle
Zoologie

Physique de l'atmosphère ...
Chimie analytique
Mathématiques

WAUTHIER.
CHOPIN.
CUEILLERON.

BRACONNIER.
EYRAUD Ch.
SARAZIN.
PERES.
MESNARD.
GRANDMON-
TAGNE.
BOIDIN.
BOUTILLIER.
LAFOUCRIERE
DREUX.
TEICHNER.
PAVANS de
CECCATTY.
DUFAY Maurice
MERLIN.
FRAISSE.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

PhysiqueMM.
Physique nucléaire
Chimie
Physique nucléaireMM.
Mathématiques
Physique

GAUME.
PHILBERT.
COHEN-ADAD.
DEPRAZ.
FERON.
LAFORGUE.

Géologie générale
Chimie
Zoologie expérimentale S.P.C.N.
Physique S.P.C.N.
Géologie appliquée

DAVID Louis
GAUTHIER Jean
LEGAY.
UZAN.
CHENEVOY.

MAITRES DE CONFERENCES

PhysiqueMlle
PsychophysiologieMM.
Physique
Zoologie
Mathématiques
Minéralogie
Physique généraleMme
Géologie généraleMM.
Mathématiques
Mécanique
Physique
Mathématiques

MAITROT.
CHANEL.
ASCH.
GINET.
MAURY.
MICHEL.
ERICSON.
GEVIN.
PONASSE.
MARTEL.
CHERY.
LEFEBVRE.

Physique
Mathématiques
Chimie biologiqueMlle
Physique C.S.U.MM.
Mécanique des fluides (Ecole
Centrale)
Physiologie
Biologie végétale
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique

d'INCAN.
PERNET.
GAUTHERON.
BERGEON.

MATHIEU.
LUBET.
DUCET.
ERBEIA.
DESCOTES.
PICARD.
LEMOIGNE.

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

Chimie M. PIERRON.

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX.

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. BURNET.

A M. le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant

A. M. IMELIK

Directeur de Recherche
au Centre National de la Recherche Scientifique

En témoignage de mon respect et de ma gratitude

A MES PARENTS

A MA FEMME

Avant-propos

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué de 1960 à 1964 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, M. le Professeur PRETTRE, notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant dans ses laboratoires.

Que M. IMELIK, Directeur de Recherche au C.N.R.S., trouve ici les remerciements et le témoignage de notre reconnaissance pour l'aide efficace qu'il nous a toujours apportée. Il nous a judicieusement orienté et guidé dans nos travaux et a pris une part importante dans l'interprétation de nos résultats.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Compagnie Française de Raffinage. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à M. LAURENT, Directeur des Recherches et Procédés, et à M. GISLON, qui ont témoigné à notre égard une constante attention.

La collaboration entre les divers services de l'Institut de Catalyse a été pour nous un concours précieux. A cet égard, nous devons remercier plus particulièrement MM. MENARD et SASSOULAS pour leurs conseils avisés, Mme IMELIK, Chef du Service de Microscopie Electronique, et Mlle METAIS, M. DUCARME, Chef du Service de Spectrographie de masse, et le personnel des Services techniques.

Il nous est également très agréable de souligner tout ce que nous devons à M. MUTIN, qui a travaillé pour nous et nous a permis, en réalisant des manipulations souvent délicates, un travail plus rapide. Qu'il trouve ici nos remerciements.

Nous remercions MM. les Professeurs PRETTRE et EYRAUD, ainsi que MM. TRAMBOUZE et IMELIK, d'avoir accepté d'être les membres de notre jury.

Nous ne saurions oublier le climat empreint de sympathie qu'ont su créer nos camarades de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Introduction

Par transformation indirecte de l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique, suivant le cycle combustible - vapeur - turbine - alternateur, le rendement thermodynamique, traduit par le théorème de Carnot, est de l'ordre de 30 %.

Or, dès le dix-neuvième siècle, on a constaté qu'il était possible de transformer directement l'énergie chimique provenant de l'oxydation des combustibles en énergie électrique au moyen de piles dites piles à combustible. La force électromotrice d'une pile à combustible est proportionnelle à la variation ΔG d'enthalpie libre du système. Comme, d'autre part, la chaleur de réaction est égale à la variation ΔH d'enthalpie du système, on peut écrire que le rendement théorique d'une pile est :

$$R_m = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}$$

ΔS représentant la variation d'entropie et T la température absolue.

Dans les piles à combustible, le rendement théorique est très élevé et n'obéit pas au principe de Carnot. Il est de l'ordre de 80 à 90 % pour

les réactions de combustion à rapport $\frac{\Delta S}{\Delta H}$ positif (combustion de

l'hydrogène, de l'oxyde de carbone) et peut même être supérieur à 100 % lorsque ce rapport est négatif (oxydation partielle du charbon en oxyde de carbone).

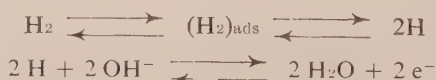
Les premiers travaux sur les piles à combustible furent réalisés par DAVY et GROVE en Angleterre et OSTWALD en Allemagne (1) qui ont construit des piles à carbone-oxygène ou à hydrogène-oxygène. Ces piles avaient une force électromotrice voisine de la force électromotrice théorique, mais se polarisaient rapidement. Ne pouvant améliorer les résultats obtenus, on cessa de s'intéresser au problème.

Grâce aux progrès importants réalisés ces dernières années dans les domaines technologiques, on s'intéresse de nouveau aux piles à combustible. Les divers combustibles utilisés aujourd'hui sont l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les hydrocarbures, le charbon. Le comburant est l'oxygène. Nous signalerons également les piles Redox.

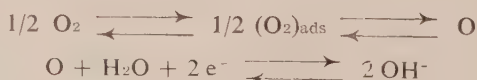
1. Piles à hydrogène

Le principe est simple : un bain électrolytique (potasse en général) sépare deux électrodes constituées de catalyseurs appropriés sur lesquelles arrivent les gaz. Les réactions aux électrodes peuvent être schématisées comme suit :

Electrode à hydrogène :



Electrode à oxygène :



Tout se passe donc comme s'il y avait combustion pure et simple de l'hydrogène avec circulation d'électrons :



La plupart des piles à hydrogène fonctionnant à basse température et basse pression, construites durant ces dernières années, s'inspirent du modèle proposé en 1947 par DAVTYAN (2). Les électrodes sont constituées d'un mélange de charbon actif et de métal (nickel pour les deux électrodes, ou nickel à l'électrode à l'hydrogène et argent à l'autre). On incorpore également des promoteurs à l'anode, tels que les oxydes de cérium, thorium ou aluminium. Pour éviter que l'électrolyte, qui est une solution de potasse à 30 %, n'impregne les pores des électrodes,

DAVTYAN dépose une mince couche de paraffine sur celles-ci. Dans ces conditions, la pile débite 35 mA/cm^2 sous $0,75 \text{ V}$ à la température de 20° C .

ADAMS (3), constatant que la couche de paraffine utilisée par DAVTYAN est plus ou moins attaquée par l'électrolyte, emploie des membranes semi-perméables constituées par du verre imprégné de silicone. Ces membranes résistent bien à la potasse à 18% , mais elles augmentent considérablement la résistance interne de la pile, et les courants débités sont de l'ordre d'un mA/cm^2 .

KORDESCH (4, 5, 6) a réalisé une pile concentrique à électrodes creuses, en charbon actif imprégné de catalyseurs métalliques. L'électrolyte étant une solution de potasse à 30% , la température variant de 20 à 100° C et la pression de $0,1$ à 10 kg/cm^2 , la pile débite 200 mA/cm^2 sous $0,8 \text{ V}$.

VERREZ (7) utilise du nickel Raney à l'électrode négative et du charbon actif recouvert d'argent à l'électrode positive. Il obtient 120 mA/cm^2 sous $0,6 \text{ V}$.

JUSTI (8, 9) emploie des électrodes DSK (double skeleton catalyst) constituées d'un squelette de nickel inactif dans lequel sont inclus des grains de métal Raney (nickel pour l'électrode à hydrogène, argent pour l'électrode à oxygène). A 90° C , les pressions de gaz étant $2,5 \text{ kg/cm}^2$, la pile ainsi constituée débite 540 mA/cm^2 sous $0,7 \text{ V}$.

DAVTYAN (2), s'inspirant d'un modèle proposé par BAUR (10), a également construit une pile travaillant à basse pression (pression atmosphérique) mais à haute température (500 à 900° C). L'électrode à hydrogène est constituée d'un mélange d'oxyde ferrique et de fer et l'électrode à oxygène d'un mélange d'oxyde ferrique et de magnétite. L'électrolyte est constitué de verres qui, à ces températures, ont une conductibilité ionique élevée. La pile débite 20 mA/cm^2 sous $0,8 \text{ V}$. Mais les verres, à haute température, se cassent facilement, les gaz se mélangent et il se produit une explosion.

Quant aux piles fonctionnant à haute température et haute pression, elles s'inspirent toutes de celle de BACON (11, 12, 13). Les électrodes sont à double couche, en nickel poreux, les pores ayant un diamètre de 30μ dans le corps de l'électrode et de 16μ à la surface touchant l'électrolyte. La réaction entre gaz et électrolyte se produit sur la surface de séparation des deux couches de porosités différentes. Avec une

solution de potasse à 40 %, une température de 200° C et des pressions de gaz de 60 kg/cm², la pile débite 1 A/cm² sous 0,6 V.

On cherche également à réaliser des batteries de piles ayant l'électrolyte en commun. Divers travaux (11, 14, 15) ont permis d'obtenir des puissances de l'ordre de 350 kW par mètre cube d'encombrement.

2. Piles à oxyde de carbone

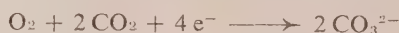
L'électrolyte est en général formé de carbonates solides. L'oxyde de carbone étant beaucoup plus difficile à ioniser que l'hydrogène, toutes les piles à oxyde de carbone travaillent à haute température.

Les réactions intervenant aux électrodes sont les suivantes :

— à l'électrode à oxyde de carbone :



— à l'électrode à oxygène :



La première pile de ce type a été construite par BAUR (16) et améliorée par DAVTYAN (17). L'électrolyte est un mélange de carbonate de sodium (43 %), de trioxyde de tungstène (20 %), de monazite (27 %) et de silice (10 %). L'électrode négative est en oxyde ferrique et fer, l'électrode positive en oxyde ferrique et magnétite. A 700° C et à la pression atmosphérique, cette pile débite 20 mA/cm² sous 0,7 V.

Par la suite, GORIN (18, 19, 20) a décrit une pile du même type, mais utilisant comme combustible un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Les chercheurs anglais (11) emploient un électrolyte constitué par un mélange de carbonate de sodium et de carbonate de lithium ayant une faible résistance électrique. Il est ainsi possible d'abaisser la température de fonctionnement à 500° C. Les électrodes négatives sont alors constituées par de l'oxyde de zinc contenant de l'argent.

3. Piles utilisant d'autres combustibles gazeux

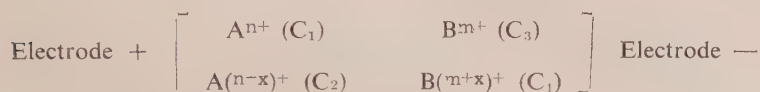
Les piles à haute température du type BACON (11) peuvent fonctionner avec du méthanol ou du méthane. Des travaux sont également entrepris aux Etats-Unis sur des piles à méthane ou éthane.

4. Piles à charbon

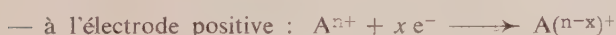
Les piles à charbon sont surtout étudiées en Allemagne par JUSTI et ses collaborateurs (22, 23). L'électrolyte est constitué par de l'argile imprégnée de carbonate de sodium ; cette pâte est moulée en forme de cylindre creux dans lequel on place le combustible (charbon finement divisé); l'ensemble est placé dans une enceinte de magnétite à travers laquelle on fait arriver de l'oxygène et qui est portée à 700° C. Une étude plus approfondie de ces travaux a été faite par WATSON (24, 25).

5. Piles Redox

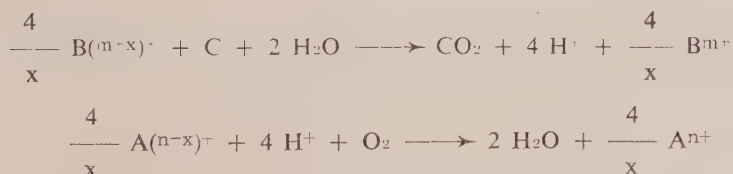
Ces piles sont constituées par deux électrolytes contenant des ions à des états d'oxydation différents et séparés par une membrane semi-perméable. Une pile de ce type peut être représentée par le schéma suivant :



Les concentrations initiales sont telles que $\text{C}_1 \cong \text{C}_2$ et $\text{C}_3 \cong \text{C}_4$. Lorsqu'on réunit les deux électrodes par un fil conducteur, nous avons :



Les ions A^{n+} et B^{m+} sont ensuite régénérés par des réactions d'oxydo-réduction :

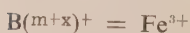
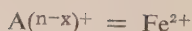


Tout se passe comme si on avait la réaction globale :



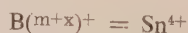
Deux systèmes susceptibles de régénération ont été proposés :

a) Le système ferreux-ferrique :



La réduction des ions ferriques en ions ferreux par le carbone est possible vers 180° C sous 10 atmosphères ; l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques peut être réalisée en présence de catalyseurs tels que le noir de platine à 25° C (26).

b) Le système $Sn^{2+} - Sn^{4+}$ associé au système $Br^- - Br_2$:



Ce système a été proposé par POSNER (27) et analysé du point de vue thermodynamique par STOCCHI (28).

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés plus spécialement à l'électrode négative d'une pile à hydrogène fonctionnant dans les conditions normales de température et de pression. Comme catalyseur d'hydrogénation, nous avons utilisé le nickel Raney et le nickel obtenu par décomposition du formiate, que nous appellerons nickel ex-formiate. L'électrode à oxygène que nous avons employée est en charbon actif et l'électrolyte est constitué par une solution de potasse à 30 %.

L'étude des électrodes à hydrogène du point de vue catalytique et cinétique est encore à ses débuts. De plus, en particulier dans le cas du nickel Raney, les phénomènes d'adsorption d'hydrogène sont complexes ; la désorption électrochimique de l'hydrogène adsorbé sur le nickel Raney, étudiée par KAGAN (29), puis par MENARD (30) et SASSOULAS (31), fait intervenir des réactions secondaires qui peuvent modifier considérablement les propriétés de ce catalyseur, ce qui influe évidemment sur le fonctionnement d'une pile.

L'étude que nous avons entreprise porte donc à la fois sur le comportement du nickel Raney et du nickel ex-formiate au cours du fonctionnement de la pile et sur la cinétique des réactions intervenant à l'électrode à hydrogène d'une pile à combustible.

Notre mémoire comporte trois parties :

- Etude de la pile et des électrodes ;
- Etude de l'adsorption et de la désorption d'hydrogène sur le nickel ;
- Etude de la cinétique des réactions de désorption intervenant à l'électrode à hydrogène

PREMIÈRE PARTIE

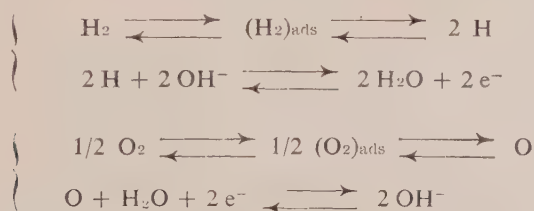
**ÉTUDE
DE LA PILE ET DES ÉLECTRODES**

CHAPITRE PREMIER

RAPPELS THERMODYNAMIQUES

Nous avons vu qu'une pile à hydrogène est constituée par deux électrodes sur lesquelles arrivent les gaz (H_2 , O_2), et séparées par un bain électrolytique (potasse en général). Un circuit électrique relie ces deux électrodes.

Rappelons également qu'on peut schématiser le fonctionnement d'une pile par les réactions élémentaires suivantes :



La réaction globale est donc :



En réalité, BERL (32), ADAMS (33) et KORDESH (5) pensent qu'à l'électrode à oxygène a lieu la réaction intermédiaire importante :



La force électromotrice E de la pile à hydrogène est liée à la variation ΔG d'enthalpie libre du système par la relation :

$$E = \frac{-\Delta G}{nF}$$

n étant le nombre d'électrons intervenant dans la réaction ($n = 2$ dans notre cas) et F étant le Faraday ($= 96\,500$ coulombs).

La force électromotrice peut être également écrite comme une fonction des pressions partielles P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{O_2} de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène, en explicitant ΔG :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

avec :

$$E_0 = - \frac{\Delta G^0}{nF}$$

ΔG^0 représentant l'enthalpie libre normale de la réaction :



A la température de 298°K , nous avons :

$$\Delta G^0 = -56,690 \text{ Kc} = -237\,500 \text{ joules}$$

Nous avons donc, puisque $n = 2$:

$$E_0 = 1,23 \text{ V}$$

Comme, à 298°K , l'enthalpie de la réaction précédente est :

$$\Delta H = -68,317 \text{ Kc} = -285\,500 \text{ joules}$$

le rendement maximum d'une pile à hydrogène est :

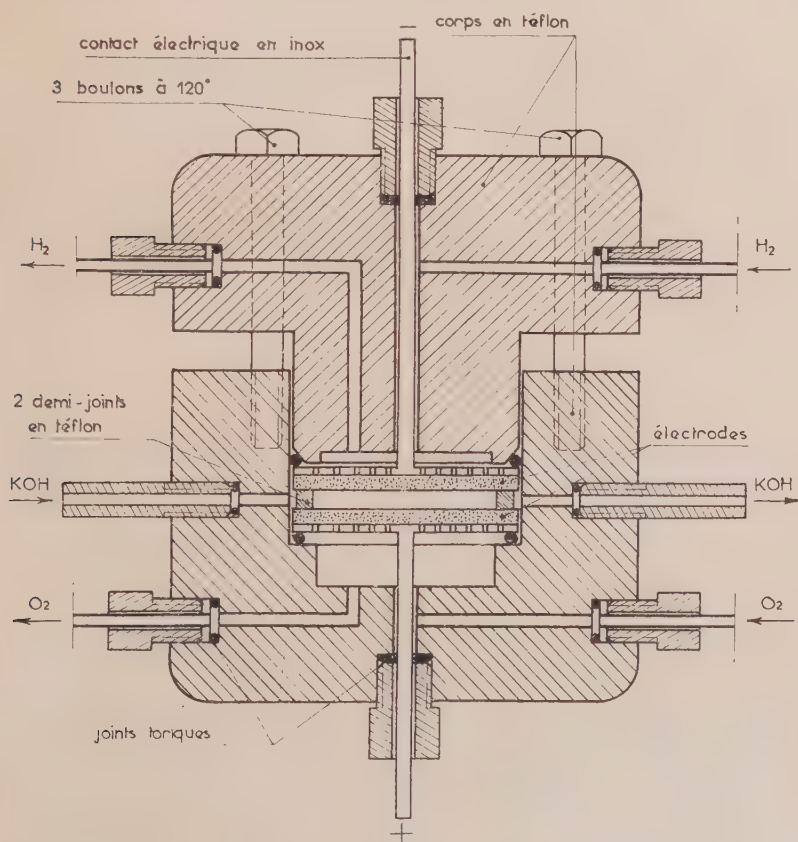
$$R_m = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 83 \% \text{ (à } 298^\circ \text{K).}$$

CHAPITRE II

ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I. — DESCRIPTION DE LA CELLULE

La cellule que nous avons construite, représentée sur la figure 1, s'inspire du modèle proposé par VERREZ (7).



SCHEMA DE LA PILE
FIG.1

Le matériau utilisé est le téflon qui résiste aux bases fortes, supporte des températures de l'ordre de 150°C sans se déformer et peut être usiné facilement. Cependant, les filetages réalisés dans le téflon se détériorent assez rapidement et cela nous a conduit à construire une autre pile du même modèle en plexiglass, pour les essais effectués à température ambiante.

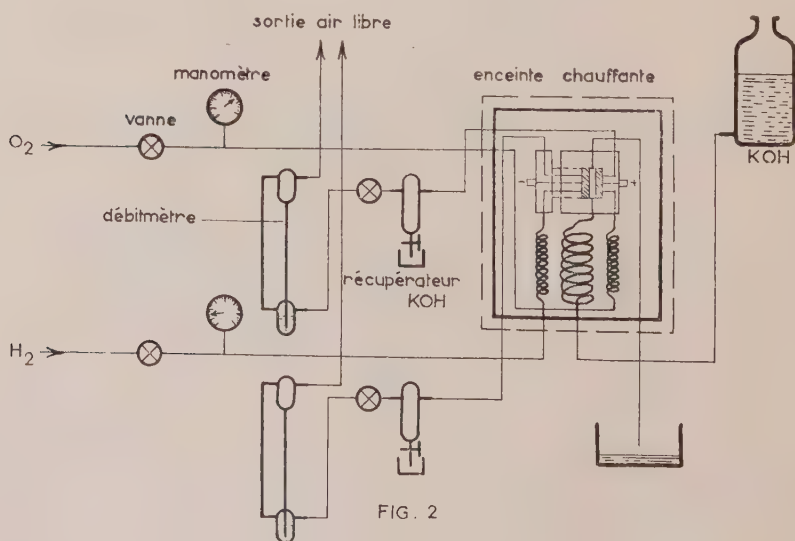
Les arrivées de gaz, sur les deux cellules réalisées, sont en cuivre et les conduits de potasse sont en acier inoxydable. L'étanchéité, tant entre les compartiments d'hydrogène, d'oxygène et de potasse, qu'entre la cellule et les tubes de gaz et de potasse, est réalisée au moyen de joints toriques en caoutchouc synthétique.

Les deux électrodes, disques de 30 mm de diamètre, sont placées face à face et séparées par deux demi-couronnes en téflon, qui fixent ainsi un écartement donné entre les électrodes, tout en permettant à la potasse de circuler.

Enfin, le contact électrique sur chaque électrode se fait au moyen d'une plaque en acier inoxydable de la dimension de l'électrode, et percée d'un grand nombre de trous pour permettre au gaz de pénétrer dans le catalyseur.

II. — DESCRIPTION DES CIRCUITS DE GAZ ET DE POTASSE

Les circuits de gaz et de potasse sont représentés sur la figure 2.

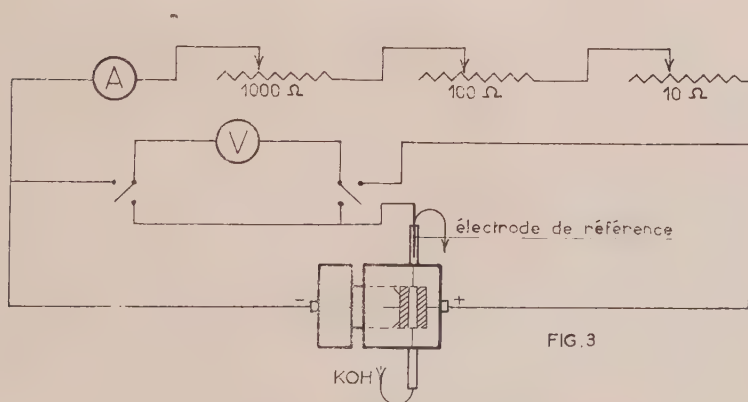


La cellule se trouve dans une enceinte chauffante qui permet d'atteindre une température maximale de 100°C . Les gaz, stockés dans des bouteilles, circulent dans des canalisations de cuivre. Le débit et la pression de chaque gaz sont assurés par un ensemble de deux micro-vannes Edwards placées, l'une en amont, l'autre en aval de la pile. Les pressions sont mesurées par des manomètres métalliques et les débits par des débitmètres à liquide. Enfin, nous avons placé en avant des vannes de sortie des récipients jouant le rôle de récupérateurs de potasse, ceci pour éviter une détérioration des vannes dans le cas où la potasse pénétrerait dans les circuits de sortie des gaz.

La solution de potasse circule dans des tubes de verre, les jonctions avec la pile se faisant au moyen de tubes souples en silicone. Avant de pénétrer dans la cellule, la potasse passe dans un grand serpentin de façon à être portée à la température désirée.

III. — DESCRIPTION DU CIRCUIT ELECTRIQUE

Le circuit électrique est représenté par la figure 3. La pile est montée



en série avec trois résistances variables de valeurs maximales 10, 100 et $1\,000\ \Omega$ et avec un milliampèremètre A Métrix, modèle 483.

Il est indispensable de pouvoir mesurer le potentiel de chaque électrode par rapport à une électrode de référence, immergée dans la solution de potasse. Nous avons utilisé à cet effet une électrode de référence au calomel, saturée en chlorure de potassium, dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est, à 24°C :

$$E_r = 0,244\text{ V}$$

Un voltmètre V (Philips, type 6M 6020), placé en dérivation aux bornes de la pile, permet, au moyen d'un jeu de deux commutateurs, de mesurer indifféremment la tension aux bornes de la pile ou le potentiel de chaque électrode par rapport à l'électrode de référence.

Remarque : Il est bien évident que l'électrode de référence est constamment maintenue à la même température pendant les diverses manipulations que nous aurons à effectuer de façon à ce que son potentiel ne varie pas.

CHAPITRE III

ETUDE DES ELECTRODES

A partir d'un catalyseur en poudre, les électrodes sont obtenues par compression d'une poudre dans une matrice de 30 mm de diamètre intérieur, la pression de compression variant suivant les cas de 300 à 350 kg/cm².

I. — ETUDE DE L'ELECTRODE A HYDROGENE

Ainsi que nous l'avons déjà dit, les catalyseurs d'hydrogénation que nous avons utilisés sont le nickel Raney et le nickel ex-formiate.

A. — Electrode négative en nickel Raney

1. — Préparation du nickel Raney.

Le produit de départ est un alliage Raney dont la composition est la suivante :

Ni 47 %	Fe 3 %	Al 49 %
---------	--------	---------

Le mode d'attaque de cet alliage a été décrit par MENARD (30) et SASSOULAS (31). Il consiste à traiter l'alliage par de la potasse 5 N,

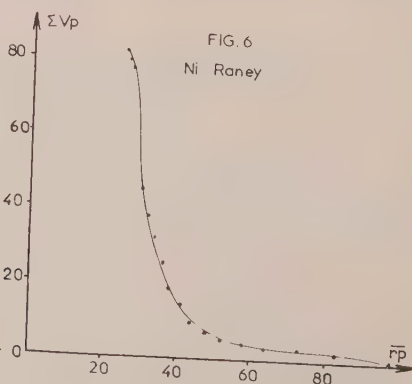
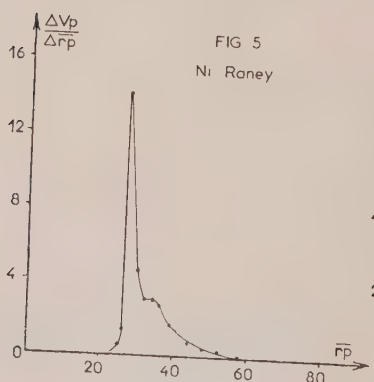
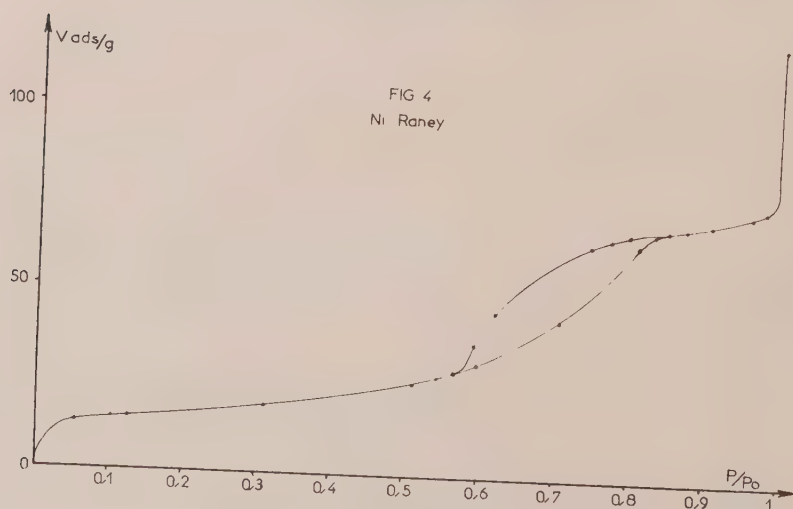
d'abord à froid, puis en chauffant à 80° C. L'aluminium est éliminé sous forme d'aluminate soluble :



Il reste une poudre de nickel saturé en hydrogène et extrêmement actif, appelé nickel Raney. Par compression à 300 kg/cm², on obtient des disques susceptibles d'être utilisés comme électrodes à hydrogène d'une pile à combustible.

2. — Description morphologique du nickel Raney.

L'étude morphologique d'un catalyseur nécessite le tracé de l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur le catalyseur à la température de l'azote liquide (— 195° C). L'appareil utilisé à cet effet dérive de celui décrit par EMMETT (35).



La figure 4 représente l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur le nickel Raney qui a été désorbé au préalable 10 heures à la température de 100° C. En abscisses, nous avons porté les pressions relatives p/p_0 de l'azote et en ordonnées le volume d'azote adsorbé par gramme de catalyseur. Cette isotherme est du type IV de la classification de BRUNAUER (36).

La portion de la courbe d'adsorption de cette isotherme correspondant à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 permet de calculer la surface spécifique S du solide par la méthode de B.E.T. (37). Les calculs ont donné pour le nickel Raney que nous utilisons :

$$S = 68 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$$

Remarque : Si le nickel Raney a été désorbé à des températures plus élevées, cette surface diminue ; elle devient par exemple 45 m²/g à 300° C. Nous attribuons cette diminution de surface à un frittage des grains de nickel.

De l'isotherme de désorption, nous déduisons la répartition des rayons de pores dans le nickel Raney. Nous nous sommes servis à cet effet des tables calculées par IMELIK et FRANÇOIS-ROSSETTI (38) suivant la méthode de PIERCE (39), en utilisant pour la multicouche l'expression proposée par HALSEY (40) :

$$t_A = 4,3 \left[\frac{S}{\log p/p_0} \right]^{1/3}$$

Appelons $\overline{r_p}$ le rayon moyen des pores et V_p le volume des pores de rayon $\overline{r_p}$. Sur la figure 5, nous avons représenté la courbe :

$$\Delta V_p / \Delta \overline{r_p} = f(\overline{r_p})$$

qui donne la distribution des rayons de pores. Nous voyons sur cette courbe que les pores de rayon moyen :

$$\overline{r_p} = 27,4 \text{ Å}$$

sont les plus fréquents.

Sur la figure 6, qui donne ΣV_p en fonction de $\overline{r_p}$, on lit les pourcentages de pores de rayon donné :

12 %	du volume des pores est donné par des pores	$27 < \overline{r_p} < 27,5 \text{ \AA}$
31,5 %	»	$27,5 < \overline{r_p} < 30 \text{ \AA}$
49,4 %	»	$30 < \overline{r_p} < 50 \text{ \AA}$
6,6 %	»	$\overline{r_p} > 50 \text{ \AA}$

Il n'y a pas de pores de moins de $27 \text{ \AA}$.

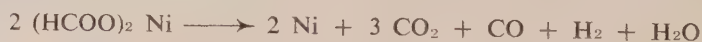
B. — Electrode négative en nickel ex-formiate

1. — Préparation.

La décomposition par la chaleur du formiate de nickel, sous vide poussé ou sous atmosphère contrôlée, a été étudiée par BACHELARD (41). Nous rapportant à cette étude, nous avons préparé le nickel ex-formiate par décomposition du formiate sous vide poussé à la température de 190° C . A cette température, il se produit les réactions suivantes, étudiées par BALANDIN, GREGORIAN et JANISCHEVA (42), puis par BIRCUMSHAW et EDWARDS (43) :



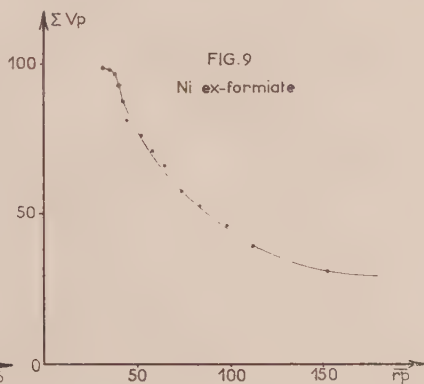
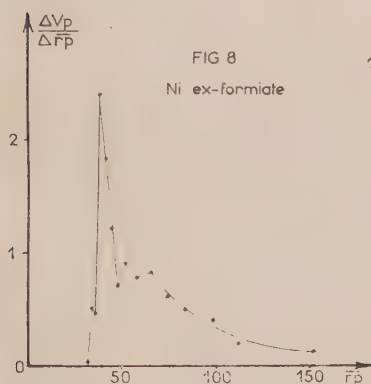
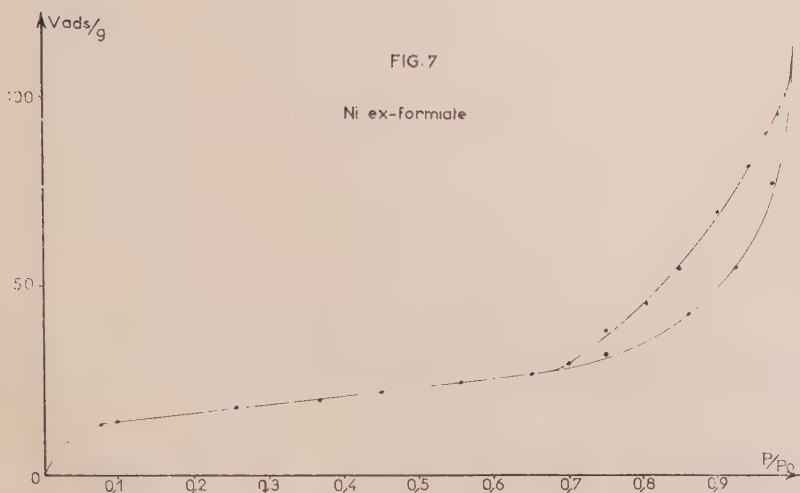
les deux réactions étant à peu près d'égale importance. Il en résulte le schéma suivant pour la décomposition, aux températures qui nous intéressent :



La poudre obtenue est conservée dans l'eau, comme dans le cas du nickel Raney, pour éviter une oxydation. Elle se comprime facilement à 350 kg/cm^2 .

2. — Description morphologique du nickel ex-formiate.

L'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote, à la température de l'azote liquide, sur le nickel ex-formiate (désorbé au préalable dix heures à 100° C) est représentée sur la figure 7. Elle est du type II de la classification de BRUNAUER.



La surface spécifique S du nickel ex-formiate, déduite de cette isotherme, est :

$$S = 40 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$$

L'étude des rayons de pores est schématisée sur les figures 8 et 9.

Sur la figure 8, représentant $\Delta V_p / \Delta r_p$ en fonction de $\overline{r_p}$, nous voyons que la fréquence maximale des pores est obtenue pour :

$$\overline{r_p} = 38 \text{ \AA}.$$

Enfin, la figure 9 donne ΣV_p en fonction de $\overline{r_p}$:

14,3 %	du volume des pores est donné par des pores	$\overline{r_D} < 45 \text{ \AA}$
27,3 %	» » » »	$45 < \overline{r_D} < 75 \text{ \AA}$
22,7 %	» » » »	$75 < \overline{r_D} < 125 \text{ \AA}$
11,4 %	» » » »	$125 < \overline{r_D} < 200 \text{ \AA}$
24,3 %	» » » »	$\overline{r_D} > 200 \text{ \AA}$

II. — ETUDE DE L'ELECTRODE A OXYGENE

A. — Electrode positive en charbon actif

Le charbon actif (Acticarbène EP 2) nous a été fourni par la CECA (carbonisation et charbons actifs). Dans l'impossibilité de fabriquer avec ce charbon des disques ayant une tenue mécanique suffisante, nous avons dû utiliser un liant, constitué par une solution de polystyrène dans le benzène. Les électrodes sont alors obtenues par compression à 350 kg/cm² du charbon actif enrobé de polystyrène.

Des mesures de surface spécifique, par la méthode B.E.T., donnent :
— Pour le charbon actif seul :

$$S = 677 \text{ m}^2/\text{g}$$

— Pour le charbon actif enrobé de polystyrène :

$$S = 451 \text{ m}^2/\text{g}$$

Malgré cette diminution importante de la surface, ces électrodes peuvent être utilisées dans une pile à combustible.

B. — Electrode positive en charbon actif et argent

On peut améliorer considérablement une électrode en charbon actif par le dépôt d'une couche d'argent. Nous avons préparé l'argent suivant la méthode décrite par VERREZ (7). Par action de l'hydrazine sur une solution de nitrate d'argent, un précipité d'argent apparaît. Ce précipité est séché, puis comprimé sur une pastille de charbon.

L'électrode obtenue doit être utilisée dans la pile en la disposant comme suit :

oxygène — charbon actif — argent — potasse.

CHAPITRE IV

ETUDE DU FONCTIONNEMENT DE LA PILE

I. — PRESSIONS DES GAZ NECESSAIRES AU FONCTIONNEMENT DE LA PILE SANS CONSOMMATION DES ELECTRODES

La pression exercée par les gaz sur les électrodes doit être rigoureusement déterminée de façon à assurer une bonne adsorption sur les catalyseurs.

1. — L'électrolyte pénètre dans les pores de l'électrode par capillarité. Désignons par r le rayon d'un pore (fig. 10), par σ la tension

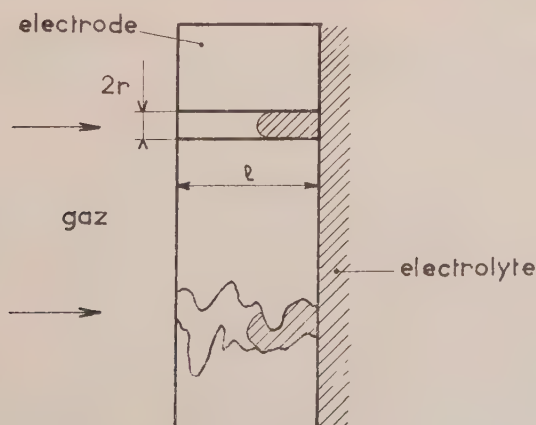


FIG.10

superficielle de l'électrolyte et par θ l'angle de mouillage. La tension de capillarité, donnée par la relation de Kelvin, est :

$$P_c = 2 \sigma \cos \theta / r$$

Dans le cas de potasse 5 N, on peut prendre $\sigma = 85$ dynes/cm et un angle de mouillage nul, ce qui donne :

$$P_c = 170/r$$

P_c étant exprimé en baryes et r en cm.

2. — Un gaz pénétrant dans un pore de rayon r à la pression p et consommé à l'autre extrémité du pore subit une perte de charge Δp traduite par la relation :

$$\Delta p = \frac{8 \eta R T}{k \pi} \frac{l}{r^4 n_p} \frac{I}{p}$$

Dans cette relation, I est la densité de courant, p la pression moyenne du gaz, l la longueur d'un pore dans l'électrode, r son rayon et n_p le nombre de pores par cm^2 d'électrode. $\frac{8 \eta R T}{k \pi}$ est une constante pour un gaz donné à une température donnée.

3. — Remarquons enfin que la pression exercée par l'électrolyte sur l'électrode est ρgh , ρ représentant la masse spécifique de l'électrolyte, h la hauteur de l'électrolyte au-dessus de l'électrode et g l'accélération de la pesanteur.

Pour qu'un gaz s'adsorbe convenablement sur l'électrode, sa pression p doit satisfaire à la double inégalité :

$$p_c < p \leq p_c + \Delta p + h \rho g$$

En effet, pour une pression p inférieure ou égale à la pression de capillarité, il n'y a pas pénétration de gaz dans les pores de l'électrode et la pile ne peut fonctionner qu'avec le gaz préalablement adsorbé sur le catalyseur. Pour une pression p supérieure ou égale à $p_c + \Delta p + h \rho g$, le gaz traverse l'électrode et le contact électrode-électrolyte se fait mal.

En réalité, les pores n'ayant pas le même diamètre sur toute leur longueur (figure 10), on peut maintenir un équilibre gaz-électrolyte dans les pores pour des valeurs de la pression p comprises entre des limites plus étendues que celles indiquées ci-dessus.

Pour connaître la pression d'hydrogène nécessaire au fonctionnement des électrodes négatives que nous utilisons, nous augmentons progressivement la pression du gaz jusqu'à ce qu'il s'échappe dans l'électrolyte. Après quoi, nous diminuons très légèrement cette pression pour nous maintenir juste à l'équilibre. Pour les disques en nickel Raney, une surpression d'hydrogène de 250 g/cm^2 est suffisante, tandis que pour le nickel ex-formiate, il est nécessaire d'avoir une surpression de 400 g/cm^2 .

Pour nos électrodes à oxygène, le problème de la surpression de gaz ne se pose pas de la même manière. Le polystyrène utilisé comme liant étant hydrofuge, la pression de capillarité p_c n'intervient pas et il suffit d'une légère pression d'oxygène (de l'ordre de 20 g/cm^2) pour que l'adsorption ait lieu.

II. — RESULTATS

Les figures 11, 12, 13 et 14 donnent un aperçu des possibilités de la pile que nous avons réalisée. L'électrolyte est une solution de potasse à 250 g/l circulant au débit moyen d'un litre/heure, la distance entre les électrodes ayant été fixée à $1,5 \text{ mm}$.

Les courbes des figures 11 à 14 donnent le potentiel $V_o - V_H$ aux bornes de la pile, exprimé en mV, en fonction de l'intensité débitée, exprimée en mA par cm^2 d'électrode, aux températures de 24 , 47 et 78° C .

Nous avons employé successivement les électrodes suivantes :

Figure 11 : nickel Raney, charbon actif.

Figure 12 : nickel Raney, charbon actif et argent.

Figure 13 : nickel ex-formiate, charbon actif.

Figure 14 : nickel ex-formiate, charbon et argent.

Nous voyons que, pour une électrode à oxygène donnée, le nickel Raney est plus actif que le nickel ex-formiate. Inversement, pour une électrode à hydrogène donnée, le charbon actif recouvert d'argent est plus actif qu le charbon actif seul. De plus, une telle pile a fonctionné une journée sans polarisation notable.

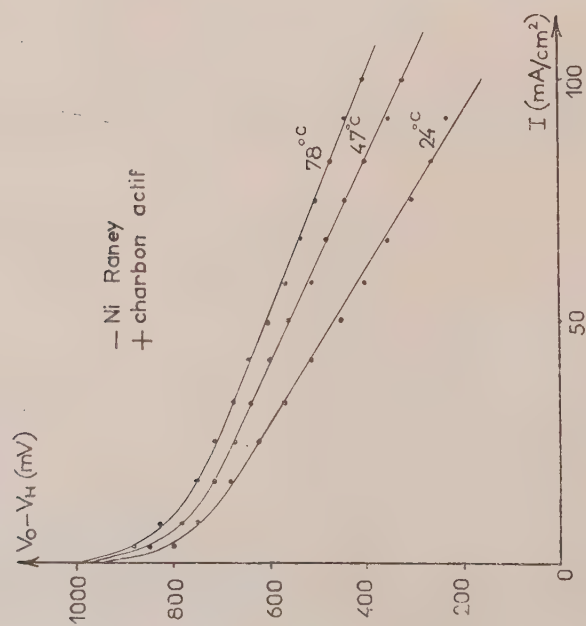


FIG. 11

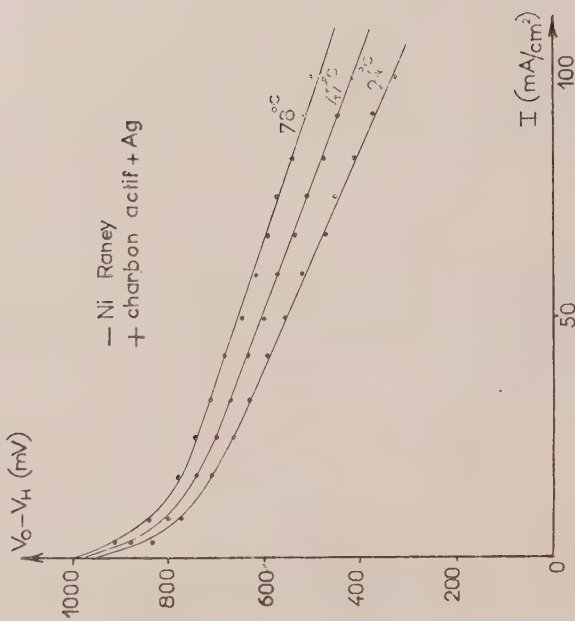


FIG. 12

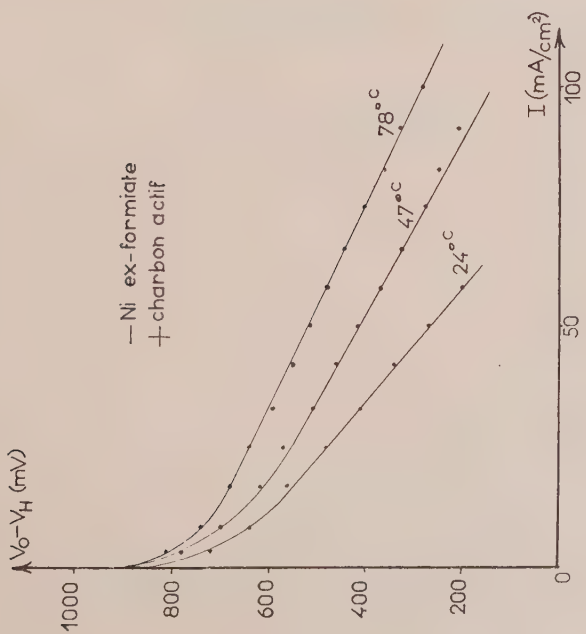


FIG. 13

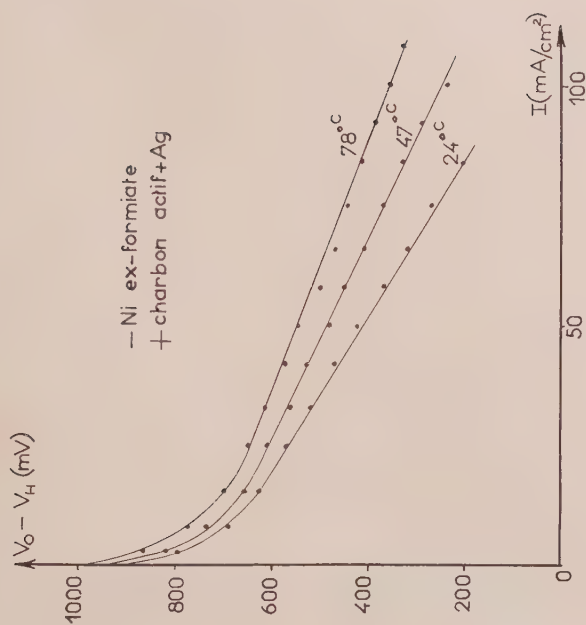


FIG. 14

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DE L'ADSORPTION
ET DE LA DESORPTION D'HYDROGÈNE
SUR LE NICKEL

CHAPITRE PREMIER

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU NICKEL RANEY

I. — TENEUR EN HYDROGENE

Les auteurs ne sont pas d'accord sur la quantité d'hydrogène fixé par le nickel Raney. Suivant les procédés de détermination, cette quantité varie de 17 à 380 cm³/g. Nous classerons en quatre catégories les méthodes de mesure :

1. — Extraction par chauffage.

SMITH (44) chauffe le nickel Raney sous vide poussé à 500° C. Il trouve entre 92 et 157 cm³/g d'hydrogène, suivant le degré d'attaque de l'alliage.

KOKES et EMMETT (45), par le même procédé, trouvent entre 40 et 100 cm³/g.

MARS, SCHOLTEN et ZVIETERING (46), en opérant de la même manière, trouvent des résultats variant de 19 à 224 cm³/g suivant que le chauffage est rapide ou lent.

BOUGAULT (47) travaille sous vide poussé à 250° C et obtient 140 cm³/g.

LITTMAN et DEW-HUGES (48), en élevant la température à 1200° C, trouvent 100 cm³/g.

MENARD (30), par traitement thermique à 500° C, ne dépasse guère 20 cm³/g.

RANEY (49) sèche le nickel dans l'acétone. Chauffé, il réagit violemment en dégageant de la chaleur. La poudre de nickel perd du poids et cette perte correspond sensiblement à la décomposition totale d'un solide répondant à la formule NiH₂, soit 380 cm³/g.

Enfin, MOZINGO (50) chauffe le nickel en suspension dans du phtalate de butyle à 250° C sous pression atmosphérique et trouve entre 43 et 115 cm³/g suivant le mode d'attaque de l'alliage.

2. — *Hydrogénation d'un composé organique avec l'hydrogène contenu dans le nickel Raney.*

BOUGAULT, CATTELAÏN et CHABRIER (51) hydrogènent l'acide phényloxycrotonique et trouvent 140 cm³/g.

FREIDLIN et ZIMINOVA (52) hydrogènent de la benzoquinone et obtiennent 98 cm³/g, dont 22 adsorbés sur le catalyseur et 78 dissous dans le métal.

3. — *Procédés électrochimiques.*

KAGAN (29) opère par désorption anodique : le nickel Raney constitue l'anode d'une cuve à électrolyse contenant une solution de soude. Dans ces conditions, il obtient 120 cm³/g, valeur trouvée également par le même auteur par désorption du nickel Raney dans une pile à combustible.

MENARD et TRAMBOUZE (53), par désorption anodique, obtiennent sensiblement la même valeur.

4. — *Autres procédés.*

AUBRY (54) dissout du nickel Raney dans de l'acide chlorhydrique et recueille l'hydrogène obtenu. En retranchant de la quantité totale

l'hydrogène provenant de la réaction du nickel sur l'acide, AUBRY trouve $150 \text{ cm}^3/\text{g}$.

AUBRY (55), puis MOREAU (56) font un amalgame nickel-mercure à la température ambiante et recueillent l'hydrogène qui se dégage. Ils obtiennent ainsi $17 \text{ cm}^3/\text{g}$, chiffre très faible qui provient sans doute du fait qu'il se forme un amalgame tertiaire mercure-nickel-hydrogène.

Enfin, VANDAEL (57) oxyde le nickel Raney à l'aide de permanganate de potassium et obtient un chiffre voisin de celui de RANEY : $380 \text{ cm}^3/\text{g}$.

II. — NATURE DES LIAISONS HYDROGENE-NICKEL DANS LE NICKEL RANEY

RANEY (49), ainsi que VANDAEL (57) supposent qu'il se forme un hydrure NiH_2 et que l'effet catalytique du nickel Raney est dû aux propriétés réductrices de cet hydrure.

BOUGAULT, CATTELAÏN et CHABRIER (51) pensent qu'il y a un mélange d'hydrures.

SMITH, CHADWELL et KIRSLIS (44) considèrent que le catalyseur est activé par des atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du nickel dans un état métastable, car, si la désorption se fait très rapidement, la réaction est fortement exothermique et même parfois explosive, ce qui s'explique par une recombinaison d'atomes.

AUBRY (58) attribue l'activité du nickel Raney à de l'hydrogène adsorbé ou absorbé.

SOKOLSKII et BEZVERKHOVA (59) hydrogènent certains composés organiques avec l'hydrogène contenu dans le nickel Raney. L'acétylène consomme l'hydrogène adsorbé et absorbé tandis que d'autres composés organiques ne réagissent qu'avec l'hydrogène adsorbé.

FREIDLIN et ZIMINOVA (51, 60, 61) considèrent qu'une partie de l'hydrogène est chimisorbée et l'autre dissoute.

FREIDLIN et RUDNEVA (62) pensent qu'il y a une couche d'hydrogène adsorbée à la surface du catalyseur et l'autre adsorbée structuralement. L'activité du nickel est due à l'état d'hydrogénation de la surface.

KOKES et EMMETT (63) supposent que l'hydrogène possède des liaisons de valence avec la bande d du nickel.

MENARD, TRAMBOUZE et PRETTRE (64) avancent l'hypothèse qu'il se formerait une solution solide d'insertion H^+Ni^- . Certains protons sont inactifs dans les réactions d'hydrogénation. Ils sont éliminés par désorption anodique, et cela crée de nouveaux centres actifs sur le nickel Raney, ce qui explique l'augmentation d'activité constatée sur un catalyseur désorbé anodiquement.

Enfin KAGAN (29) propose le schéma :



Une partie de l'hydrogène est adsorbée sous forme atomique et l'autre sous forme ionique.

En conclusion, les résultats sont avant tout discordants et les interprétations envisagées du mode de fixation de l'hydrogène par le nickel Raney sont très diverses. Nous étudierons dans les chapitres suivants la désorption et l'adsorption d'hydrogène sur ce nickel. Nous en déduirons des renseignements en ce qui concerne la nature de l'hydrogène adsorbé et sur la quantité d'hydrogène initialement fixée.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DESORPTION ET DE L'ADSORPTION D'HYDROGÈNE SUR LE NICKEL RANEY

I. — DESORPTION ELECTROCHIMIQUE DE L'HYDROGENE ADSORBE SUR LE NICKEL RANEY

Nous avons vu que la préparation du nickel Raney consistait à attaquer par de la potasse l'aluminium contenu dans l'alliage Raney NiAl :



Une partie de l'hydrogène libéré au cours de cette réaction s'adsorbe sur les sites actifs du catalyseur. Le nickel Raney que nous utilisons est de ce fait saturé d'hydrogène. Il est donc possible de faire fonctionner la pile sans apport de combustible en consommant l'hydrogène préalablement adsorbé. L'établissement de la courbe donnant l'intensité débitée en fonction du temps permet, par intégration, de connaître le volume d'hydrogène désorbé :



Le volume d'hydrogène dV , ramené dans les conditions normales de température et de pression et exprimé en cm^3 , qui est consommé pen-

dant le temps dt , exprimé en secondes, par passage d'un courant i (en A) est :

$$dV = \frac{22\,400}{2 \times 96\,500} i dt = 0,116 i dt$$

Le volume désorbé pendant le temps t (en secondes) est donc :

$$V_d = 0,116 \int_0^t i dt$$

La mesure de la portion de surface S comprise entre la courbe $i = f(t)$, l'axe des temps et les parallèles à l'axe des intensités menées par les points d'abscisses 0 et t donne :

$$\int_0^t i dt$$

dont le volume désorbé V_d .

Toutefois, il est impossible de connaître exactement le volume d'hydrogène désorbé au moyen de la relation précédente, et ce pour deux raisons :

1. — Il se produit, à partir d'un certain moment, des réactions secondaires sur l'électrode à hydrogène. Nous verrons par la suite qu'il y a formation d'hydroxyde et de carbonates basiques de nickel. Or, ces réactions ont lieu avec production de courant électrique. Le volume d'hydrogène adsorbé sur le nickel Raney est donc inférieur à celui que nous pouvons calculer par la méthode précédente.

2. — La courbe $i = f(t)$ tend asymptotiquement vers 0 quand t tend vers l'infini. La surface mesurée entre les points d'abscisses 0 et t (fini) est donc inférieure à celle que l'on obtiendrait pour t infini.

Si les réactions secondaires dont nous venons de parler n'existaient pas, le volume d'hydrogène désorbé, après 8 heures de fonctionnement de la pile, serait de l'ordre de 210 à 220 cm^3 par gramme de catalyseur. Pour un temps infini, ce volume serait nécessairement plus élevé.

Pour la commodité de l'exposé, nous parlerons d'un volume d'hydrogène désorbé de $220 \text{ cm}^3/\text{g}$, étant entendu que les réactions secondaires qui interviennent sont incluses dans cette valeur.

II. — ETUDE DE L'ADSORPTION D'HYDROGENE

Nous nous proposons d'étudier dans ce paragraphe l'adsorption d'hydrogène sur du nickel Raney désorbé électrochimiquement dans la pile.

A. — Description de l'appareillage de reprise d'hydrogène

L'appareil utilisé, représenté sur la figure 15, s'inspire de celui décrit par KAGAN, BONNEMAY, MENARD et TRAMBOUZE (65).

Une solution de potasse N est électrolysée dans une cuve (B); l'oxygène produit se dégage dans l'atmosphère, tandis que l'hydrogène est envoyé dans l'enceinte réactionnelle (A) dans laquelle se trouve du nickel dispersé dans de l'eau légèrement basique (pH 13), la dispersion étant assurée par un agitateur magnétique. L'enceinte réactionnelle est immergée dans un bain-marie thermorégularisé, non représenté sur la figure. De plus, la pression d'hydrogène est transmise à un manomètre constitué par les éléments (C) et (D) du montage. Lorsque la pression d'hydrogène croît, l'eau contenue dans le récipient (C) pousse le mercure contenu dans le tube (D); ceci se traduit par une augmentation de la résistance électrique am contenue dans ce tube (sur la figure 15, nous avons représenté le détail du tube (D) avec la résistance électrique amb). D'une manière plus générale, une augmentation ou une diminution de la pression d'hydrogène (autrement dit une vitesse décroissante ou croissante d'adsorption d'hydrogène sur le nickel Raney) se traduiront par une augmentation ou une diminution de la résistance variable : cet appareil permet de ne pas produire plus d'hydrogène qu'on n'en consomme.

La résistance variable am est reliée électriquement à la cuve à électrolyse (B) par le circuit représenté sur la figure 16. La cuve à électrolyse, de force contre-électromotrice E' et de résistance intérieure r' , est montée en série avec une batterie d'accumulateurs (E , r), la résistance variable am (de valeur X) et une résistance $\rho = 1 \Omega$ aux bornes de laquelle on monte un enregistreur Sefram Graphispot, type GRVAC. Une résistance fixe R est montée parallèlement au système constitué par la cuve à électrolyse et la résistance $\rho = 1 \Omega$.

Le courant I qui passe dans la cuve à électrolyse est donné par la relation :

$$I = \frac{-E'X + R(E - E') - rE'}{(R + r' + \rho)X + (r + r' + \rho)R + r(r' + \rho)}$$

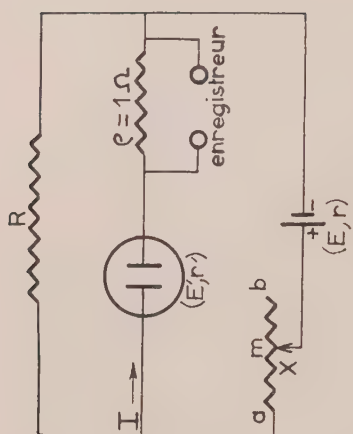


FIG. 16

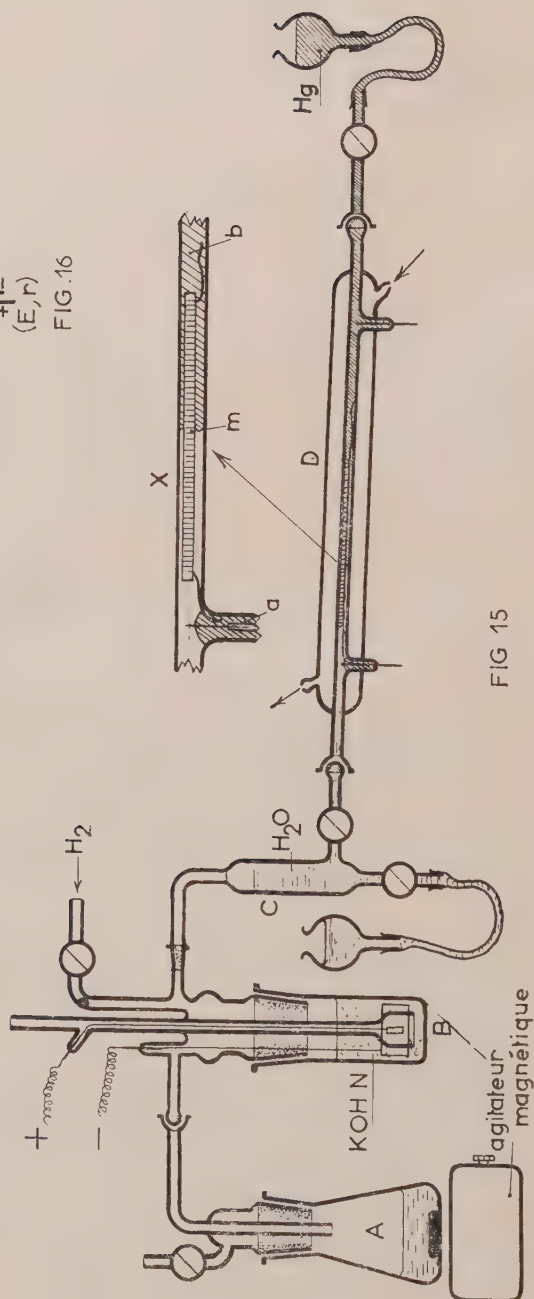


FIG 15

L'enregistreur donne la tension aux bornes de la résistance $\rho = 1 \Omega$, donc l'intensité débitée :

$$V = \rho I = I$$

Le courant I est maximal pour $X = 0$:

$$I_m = \frac{R(E - E') - rE'}{(r + r' + \rho)R + r(r' + \rho)}$$

Il s'annule pour :

$$X = \frac{R(E - E') - rE'}{E'}$$

La courbe $I = f(X)$ est une hyperbole équilatère.

La vitesse d'adsorption v_a d'hydrogène sur le catalyseur est évidemment proportionnelle au courant d'électrolyse :

$$v_a \text{ (cm/s)} = 0,116 I \text{ (A)}$$

Quant au volume total désorbé V_a , il est donné par :

$$V_a = \int_0^t v_a dt = 0,116 \int_0^t I dt$$

B. — Résultats

Tous les essais sont effectués avec le même poids de nickel Raney (0,350 g), en présence de 50 cm³ d'eau légèrement basique (pH 13). Nous obtenons les résultats suivants :

1. — Nickel n'ayant subi aucun traitement électrochimique :

La quantité d'hydrogène adsorbé est très faible (5 à 7 cm³/g), ce qui prouve que le nickel Raney est à peu près saturé en hydrogène lors de sa préparation.

2. — Nickel désorbé à 120 cm³/g :

Sur la figure 17, nous avons représenté les courbes donnant l'intensité d'électrolyse en fonction du temps t , pour des températures de

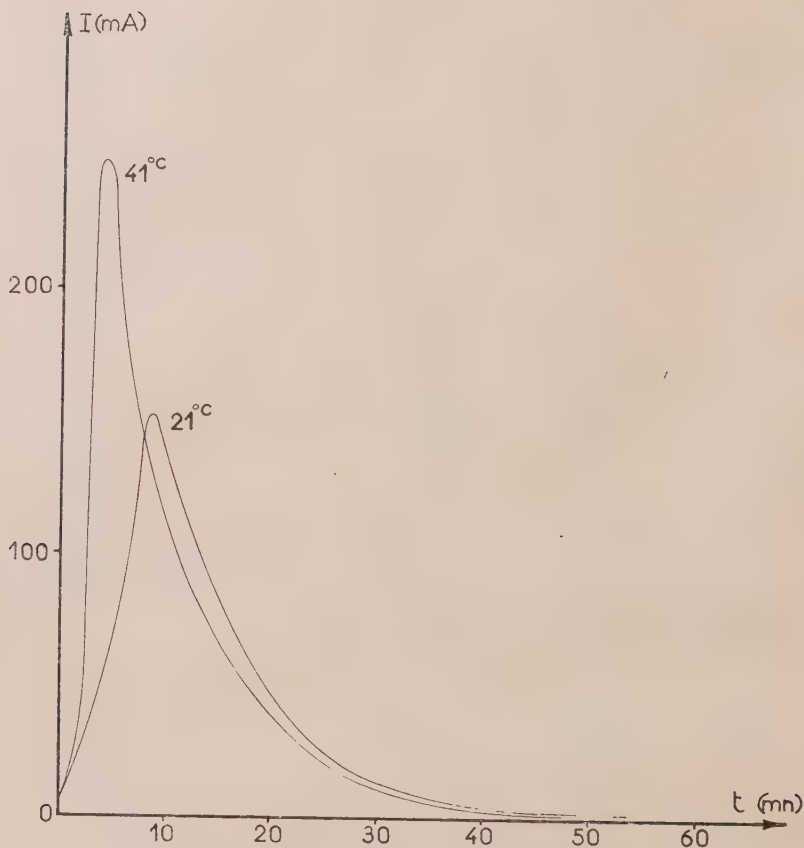


FIG. 17

21 et 41° C. Le volume d'hydrogène adsorbé, calculé après un temps $t = 3\,600$ secondes, est de l'ordre de $50\text{ cm}^3/\text{g}$.

3. — Nickel totalement désorbé :

Il n'y a plus de reprise d'hydrogène.

4. — Nickel totalement désorbé et traité ensuite sous vide poussé à 200° pendant 5 heures. Nous constatons une reprise immédiate d'hydrogène (ceci est en accord avec les résultats obtenus par SASSOULAS (31)), la quantité d'hydrogène fixé étant de l'ordre de $15\text{ cm}^3/\text{g}$.

5. — Enfin d'autres essais montrent que l'adsorption d'hydrogène est maximale pour un nickel désorbé électrochimiquement à $110\text{-}130\text{ cm}^3/\text{g}$. Au delà de cette limite, le volume d'hydrogène repris décroît rapidement et devient à peu près nul pour une désorption préalable de $160\text{ cm}^3/\text{g}$. Il se produit donc un empoisonnement du catalyseur et le traitement thermique permet sa régénération partielle.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EMPOISONNEMENT DU NICKEL RANEY

I. — ETUDE AU DIFFRACTEUR ELECTRONIQUE

A. — Principe de l'étude

A tout électron de vitesse v , on peut associer une longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = h/mv$$

m , masse de l'électron, ayant pour valeur $9,1.10^{-28}$ g et h , constante de Planck, $6,62.10^{-27}$ cgs.

Si E est la différence de potentiel accélératrice des électrons, on aura :

$$Ee = 1/2 mv^2$$

e étant la charge de l'électron et valant $1,602.10^{-19}$ coulombs. Soit, tous calculs faits :

$$\lambda = \sqrt{150/E}$$

En réalité, il faut tenir compte de la variation de masse de l'électron avec la vitesse :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

avec $\beta = v/c$, c étant la vitesse de la lumière et m_0 la masse de l'électron au repos.

Nous avons donc :

$$\lambda \text{ (Å)} = \sqrt{\frac{150}{E (1 + 9,8 \cdot 10^{-7} E)}}$$

Si on dirige un faisceau d'électrons monochromatique à la surface d'un cristal, les électrons sont diffusés suivant diverses directions, mais l'intensité du faisceau recueilli est importante pour certaines directions privilégiées qui sont celles que l'on pourrait prévoir pour un rayonnement de longueur d'onde λ diffracté par un réseau cristallin de paramètres égaux à ceux du cristal. Ces directions privilégiées correspondent aux réflexions sélectives de Bragg et sont données par la formule :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

n étant le numéro d'ordre de la réflexion, d la distance réticulaire des plans parallèles à la surface du cristal et θ le complément de l'angle d'incidence.

Les diagrammes de diffraction électronique que nous avons obtenus ont été pris par réflexion sur des électrodes de nickel Raney conservées dans l'eau, introduites mouillées et séchées sous vide dans l'appareil. Nous nous sommes servis d'un microscope électronique JEM 5G utilisé comme diffracteur d'électrons. Dans ces conditions, nous observons des anneaux de diffraction dont le rayon R est donné par la formule (dédue de la formule de Bragg) :

$$R = \lambda L/d$$

L représentant la distance de l'échantillon à la plaque photographique. λL est une constante ne dépendant que des caractéristiques du diffracteur et de la tension accélératrice des électrons. Un diagramme réalisé avec un film d'or dont les distances réticulaires sont connues permet de calculer les constantes λL pour les tensions accélératrices de 50, 80 et 100 KV que nous utilisons.

B. — Etude des diagrammes de nickel Raney obtenus au diffracteur électronique

Le nickel, parfaitement lavé dans l'eau distillée, a été dans tous les cas comprimé sous forme de disques très minces, dont l'épaisseur n'exède pas 0,6 mm. Les résultats sont schématisés sur la figure 18.

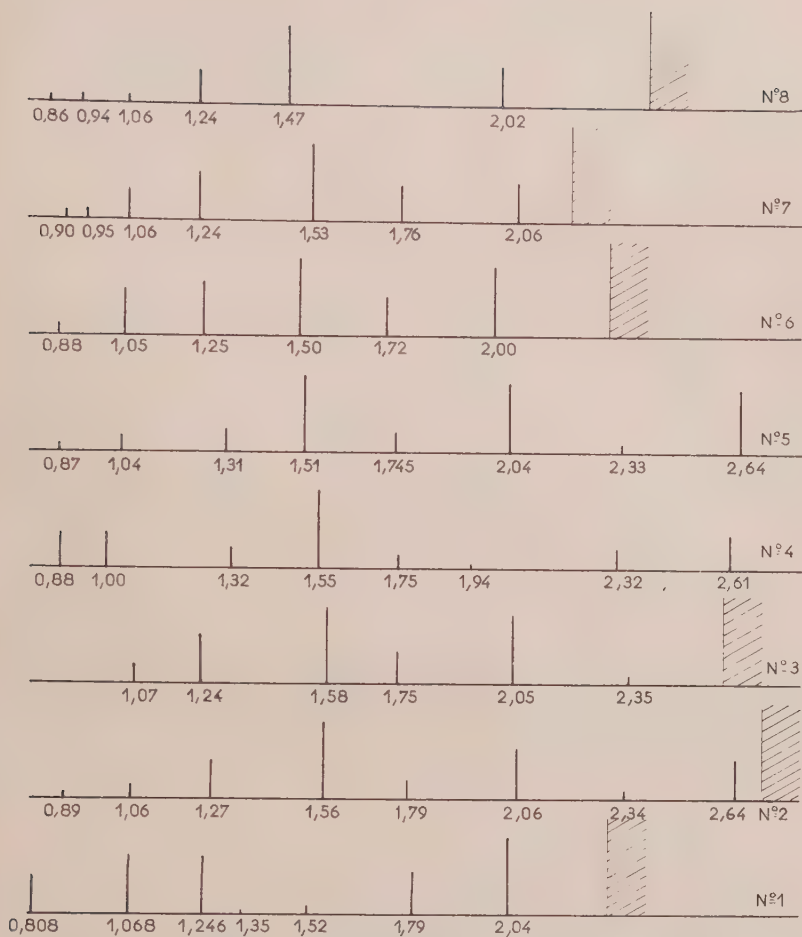


FIG.18

1. — Nickel n'ayant subi aucun traitement électrochimique.

C'est l'échantillon n° 1 de la figure 18. Le diagramme obtenu est celui du nickel cubique à faces centrées, dont les distances réticulaires d sont données en fonction du paramètre a de la maille par la relation :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

h, k, l étant les indices de Miller d'un plan donné.

Pour le nickel :

$$a = 3,5238 \text{ \AA}$$

En comparant les résultats obtenus aux distances calculées au moyen de la relation précédente, et rapportées ci-dessous, nous constatons que le diagramme obtenu est bien celui du nickel cubique à faces centrées :

Plan (hkl)	d (Å)	Plan (hkl)	d (Å)
111	2,034	222	1,0172
200	1,762	400	0,8810
220	1,246	331	0,8084
311	1,0624	420	0,7880

Cependant, sur le diagramme obtenu, nous voyons apparaître une raie, correspondant à $d = 1,55 \text{ Å}$, qui n'est pas une raie du nickel ; cette raie semble indiquer la présence d'un composé autre que le nickel cubique. Nous y reviendrons dans le paragraphe suivant.

Remarque. — Certains auteurs (66 à 74) ont signalé l'existence de nickel de structure hexagonale. Cependant, SASSOULAS (31), dans son étude sur le nickel Raney, a montré que la seule structure de ce nickel est cubique à faces centrées. Ceci est en accord avec nos résultats.

2 — Nickel désorbé à $60 \text{ cm}^3/\text{g}$.

a) Une portion de la pastille ayant servi d'électrode est soigneusement lavée à l'eau distillée, puis étudiée au diffracteur d'électrons (échantillon N° 2). Nous trouvons maintenant le diagramme du nickel, mais également un autre diagramme, qui doit être celui de l'hydroxyde de nickel, de structure hexagonale. En effet, les distances réticulaires de l'hydroxyde de nickel sont données par la relation :

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2} \left[\frac{a}{c} \right]^2}$$

a et c, (paramètres) de la maille, ont pour valeurs :

$$a = 3,117 \text{ Å}$$

$$c = 4,595 \text{ Å}$$

Le tableau suivant donne les distances réticulaires calculées pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

Plan (hkl)	d (Å)	Plan (hkl)	d (Å)
100	2,68	113	1,09
101 - 002	2,33	104	1,06
102	1,75	203	1,02
110 - 003	1,55	211	1,00
111	1,48	212 - 114	0,93
200 - 103	1,34	300	0,90
112 - 201	1,29	105 - 204	0,89
202 - 004	1,16	213	0,85

Remarque. — La raie $d = 1,55 \text{ Å}$, trouvée dans l'échantillon N° 1, correspond donc à des traces de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

b) Une autre portion de la pastille est pluvérisée, puis remise en forme (échantillon N° 3). Les raies obtenues correspondent encore à un mélange de nickel et d'hydroxyde de nickel, les intensités des raies fondamentales étant sensiblement les mêmes.

3. — Nickel désorbé à $120 \text{ cm}^3/\text{g}$.

a) En passant l'électrode non brisée au diffracteur d'électrons (échantillon N° 4), nous ne trouvons que le diagramme de l'hydroxyde de nickel.

b) Avec une portion de l'électrode brisée et remise en forme (échantillon N° 5), nous obtenons un mélange de nickel et d'hydroxyde de nickel.

4. — Nickel désorbé à $120 \text{ cm}^3/\text{g}$ et régénéré à $50 \text{ cm}^3/\text{g}$.

La régénération a lieu au moyen de notre appareillage à pression constante (échantillon N° 6). Les résultats sont les mêmes que dans le cas précédent.

5. — Nickel presque totalement désorbé.

Avec une électrode non brisée, nous obtenons évidemment le même résultat que dans le cas précédent, à savoir que nous observons uniquement les raies de l'hydroxyde.

En pulvérisant l'électrode et en repastillant la poudre obtenue (échantillon N° 7), nous trouvons un mélange d'hydroxyde et de nickel, mais l'hydroxyde prédomine.

6. — Nickel presque totalement désorbé et séché sous vide à 200° C.

C'est l'échantillon N° 8. Le diagramme obtenu est différent des précédents. Il correspond à l'oxyde de nickel NiO, de structure cubique, le paramètre de la maille étant :

$$a = 4,1769 \text{ \AA}$$

Les distances réticulaires calculées sont données dans le tableau suivant :

Plan (hkl)	d (Å)	Plan (hkl)	d (Å)
111	2,410	400	1,0441
200	2,088	331	0,9582
220	1,476	420	0,9338
311	1,259	422	0,8527
222	1,206	511	0,8040

Remarques.

1. — Dans le cas d'une électrode désorbée à 120 cm³/g ou plus, il est normal de devoir pulvériser la pastille pour voir apparaître le nickel. Les grains, sous l'effet de la compression, s'agglomèrent et forment des amas davantage attaqués en surface que dans la masse. La pulvérisation permet, en brisant ces amas, de faire apparaître les côtés des grains qui ne sont pas encore attaqués par le traitement électrochimique.

2. — Il n'est pas exclu qu'il puisse y avoir, en plus de l'hydroxyde de nickel, des carbonates basiques de nickel, car la potasse que nous utilisons pour faire fonctionner la pile est toujours plus ou moins carbonatée au contact de l'air. Cependant, FRANÇOIS-ROSSETTI et IMELIK (75) ont montré que la structure du carbonate basique de nickel, $x\text{NiCO}_3, y\text{Ni(OH)}_2$, peut être considérée comme dérivant de celle de l'hydroxyde de nickel, dont les feuilletts élémentaires sont écartés en raison de l'insertion des ions CO_3^{2-} , entraînant une augmentation de la maille cristalline suivant l'axe c . Les valeurs des distances réticulaires sont donc presque confondues avec celles de l'hydroxyde dans le cas des faibles équidistances que nous permet d'obtenir notre appareil de diffraction électronique. Il nous est donc impossible de différencier par ce procédé le carbonate basique de nickel et l'hydroxyde.

Ceci nous a conduit à faire d'autres essais, par spectrographie de masse, afin de prouver la présence ou l'absence de carbonates basiques de nickel.

II. — ETUDE AU SPECTROGRAPHE DE MASSE

Le but de cette étude est d'analyser les gaz de désorption, sous vide poussé, de nickels diversement traités. Toutes les électrodes sont soigneusement lavées dans l'eau distillée, séchées sous vide, puis portées à 200°C . Les gaz désorbés sont alors recueillis dans des éprouvettes après passage sur un piège à anhydride phosphorique et analysés au spectrographe de masse. Le piège à anhydride phosphorique est indispensable pour éliminer la vapeur d'eau qui gêne le fonctionnement de l'appareil.

1. — Dans le cas d'un nickel n'ayant subi aucun traitement électrochimique, les gaz de désorption sont constitués presque exclusivement par de l'hydrogène. On trouve cependant des traces de gaz carbonique qui doit provenir de la décomposition des carbonates basiques qui se forment sur le nickel pendant l'attaque de l'alliage, car la potasse utilisée à cet effet est toujours carbonatée.

2. — Dans le cas d'un nickel désorbé à $120 \text{ cm}^3/\text{g}$, on trouve beaucoup moins d'hydrogène que dans le cas précédent, mais par contre, beaucoup plus de gaz carbonique.

3. — Si le nickel est désorbé à $160 \text{ cm}^3/\text{g}$, les gaz de désorption sont presque exclusivement constitués par du gaz carbonique, avec cependant quelques traces d'hydrogène.

4. — Enfin, si le gaz est presque totalement désorbé, on ne trouve plus que du gaz carbonique.

5. — De plus, des essais effectués à diverses températures montrent que, dans tous les cas, la plus grande partie du gaz carbonique se dégage entre 130 et 200° C.

En conclusion, il est probable que l'empoisonnement du nickel Raney est dû à la formation d'hydroxyde et de carbonates basiques de nickel qui doivent se former pendant le fonctionnement de la pile. La diffraction d'électrons permet de prouver la présence d'hydroxyde, tandis que la spectrographie de masse décèle la présence de carbonates basiques.

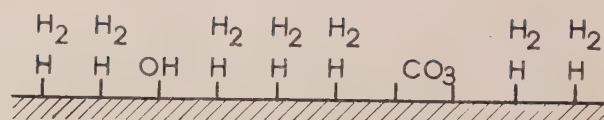
CHAPITRE IV

NATURE DES LIAISONS HYDROGÈNE - NICKEL DANS LE NICKEL RANEY

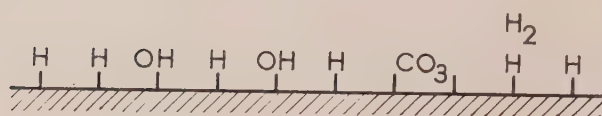
Les résultats exposés dans les deux chapitres précédents nous conduisent à supposer que l'hydrogène est adsorbé sur le nickel Raney sous deux formes. De l'hydrogène que nous pouvons considérer comme de l'hydrogène structural est fortement adsorbé sur les sites du catalyseur et forme avec le nickel un composé dont la nature reste à préciser : ce peut être par exemple soit un hydrure du type NiH ou NiH_2 , soit un composé d'insertion du type Ni-H^+ . Nous appellerons S les centres actifs du nickel ; SH représente le composé dont nous venons de parler. De nouveaux sites sont formés sur SH, sur lesquels de l'hydrogène peut se chimisorber d'une manière réversible. La figure 19 schématise ces deux sortes d'hydrogène et les divers cas que nous avons étudiés. Nous pouvons également représenter ce schéma de l'adsorption par la formule :



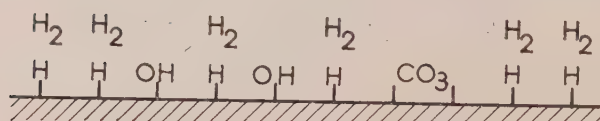
Remarque. — Nous montrerons que l'hydrogène chimisorbé H_2 est lui-même dissocié en atomes, au cours de la troisième partie de ce mémoire.



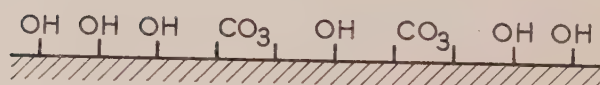
Ni n'ayant subi aucun traitement



Ni partiellement désorbé



Ni partiellement désorbé et régénéré



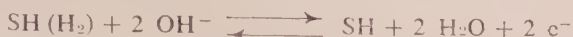
Ni complètement désorbé



Ni complètement désorbé et décomposé à $200^{\circ}C$

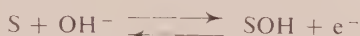
FIG.19

Au début du fonctionnement de la pile, c'est l'hydrogène chimisorbé, moins fortement fixé que l'hydrogène structural, qui se désorbe suivant le mécanisme réactionnel :



Une adsorption d'hydrogène est possible sur les sites SH libérés.

Si, au contraire, nous poussons davantage la désorption, l'hydrogène structural se désorbe. Ceci n'est pas possible sans une altération profonde du nickel Raney, par suite de formation d'hydroxyde ou de carbonates basiques de nickel suivant les mécanismes :



L'adsorption d'hydrogène, sur l'hydroxyde ou les carbonates basiques, n'est plus possible et le catalyseur est empoisonné. Un chauffage sous vide à 200° C transforme l'hydroxyde et le carbonate en oxyde :



Ce procédé thermique ne régénère donc pas le catalyseur initial ; l'adsorption d'hydrogène se fait sur de l'oxyde de nickel, ce qui explique qu'on ait une adsorption moindre que dans les cas précédents

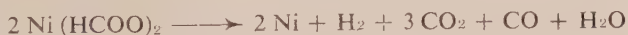
Il reste à savoir quelles sont les quantités d'hydrogène adsorbé sous les deux formes. Le fait que l'empoisonnement du catalyseur commence lorsque la désorption préalable d'hydrogène est de l'ordre de 110 à 130 cm³/g laisse supposer qu'il y a environ 120 cm³/g d'hydrogène chimisorbé réversiblement. La quantité d'hydrogène structural est donc d'environ 60 cm³/g. Dans la troisième partie de ce mémoire, nous montrerons qu'en effet la quantité totale d'hydrogène adsorbé sur le nickel Raney que nous utilisons est de l'ordre de 180 cm³/g. Nous donnerons également des preuves en faveur de notre hypothèse.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DESORPTION D'HYDROGÈNE SUR LE NICKEL EX-FORMIATE

I. — ADSORPTION D'HYDROGENE SUR LE NICKEL EX-FORMIATE

Nous avons vu que le nickel ex-formiate est préparé par décomposition sous vide poussé du formiate de nickel, à la température de 200° C :



L'adsorption d'hydrogène sur les sites actifs du catalyseur doit être faible, puisque nous opérons sous vide poussé. Nous commençons donc par saturer le nickel ex-formiate en hydrogène au moyen de notre appareil à pression constante (fig. 16) décrit dans le chapitre II de cette seconde partie de notre mémoire.

Les courbes d'adsorption d'hydrogène ont le même aspect que celles concernant le nickel Raney, mais la quantité adsorbée est plus faible : 9 à 10 cm³/g (volume mesuré après une heure de manipulation) au lieu de 45 à 50 cm³/g pour le nickel Raney.

Nous montons ensuite une pile ayant une électrode négative constituée d'un disque du nickel précédemment traité et nous désorbons l'hydrogène adsorbé. Le volume désorbé, calculé au moyen de la relation :

$$V_d = 0,116 \int_0^t i dt$$

est plus grand que le volume adsorbé : $V_d = 20 \text{ cm}^3/\text{g}$. Il doit donc se produire des réactions secondaires, comme dans le cas du nickel Raney.

Nous constatons également que ce nickel totalement désorbé ne peut plus reprendre d'hydrogène, tandis qu'en arrêtant la désorption à $10 \text{ cm}^3/\text{g}$, nous obtenons une reprise d'hydrogène du même ordre de grandeur que l'adsorption initiale. Le nickel ex-formiate, une fois saturé en hydrogène, se comporte donc de la même manière que le nickel Raney.

II. — ETUDE DE L'EMPOISONNEMENT DU NICKEL EX-FORMIATE

1. — Etude par diffraction électronique.

Nous opérons, comme dans le cas du nickel Raney, avec des disques de nickel dont l'épaisseur n'excède pas 0,6 mm. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure 20.

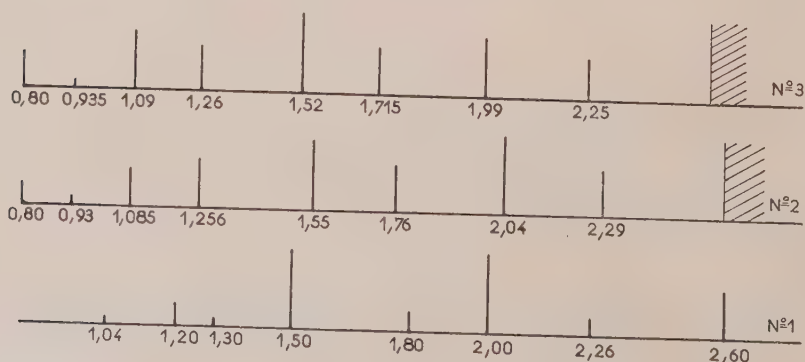


FIG. 20

a) Avec un nickel ex-formiate n'ayant subi aucun traitement électrochimique, mais simplement conservé dans l'eau distillée après préparation sous vide (échantillon N° 1), nous trouvons un mélange de nickel cubique à faces centrées et d'hydroxyde de nickel hexagonal.

b) Aucun changement n'est observé après que le nickel ait été saturé en hydrogène (échantillon N° 2). Nous obtenons toujours un mélange de nickel et d'hydroxyde de nickel.

c) Avec un nickel entièrement désorbé électrochimiquement (échantillon N° 3), nous obtenons encore un mélange de nickel et d'hydroxyde de nickel, avec cependant moins de nickel que dans les deux cas précédents.

2. — Etude par spectrographie de masse.

Nous opérons dans les mêmes conditions que pour le nickel Raney.

a) Dans le cas d'un nickel n'ayant subi aucun traitement, aucun gaz ne se désorbe.

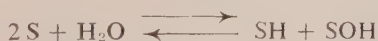
b) Avec un nickel totalement désorbé dans la pile, nous trouvons, comme dans le cas du nickel Raney, du gaz carbonique.

L'empoisonnement du nickel ex-formiate est donc dû également à la formation d'hydroxyde et de carbonates basiques de nickel.

III. — CONCLUSIONS

Les résultats sont schématisés sur la figure 21.

Dans le cas d'un nickel conservé sous vide, à l'abri de l'eau, les sites sont libres, sauf quelques-uns, déjà occupés par de l'hydrogène trop fortement adsorbé pour être désorbé à 200° C sous vide poussé. Si nous mettons ce nickel dans de l'eau distillée, des molécules d'eau s'adsorbent en se dissociant sur les sites libres du catalyseur :



L'adsorption d'hydrogène se fait alors réversiblement sur les centres actifs SH formés, comme dans le cas du nickel Raney. Au cours d'une désorption électrochimique, l'hydrogène chimisorbé réversiblement est d'abord attaqué, puis, au fur et à mesure que l'hydrogène structural est désorbé, il y a formation d'hydroxyde et de carbonates basiques de nickel qui détruisent irréversiblement l'activité du catalyseur. Un

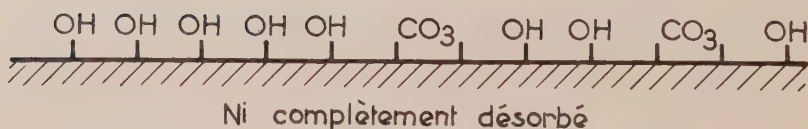
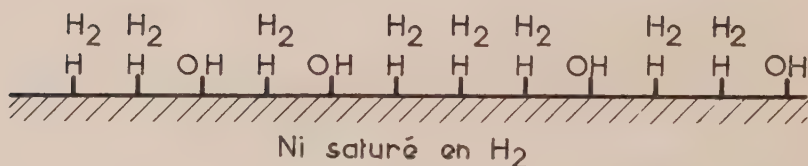
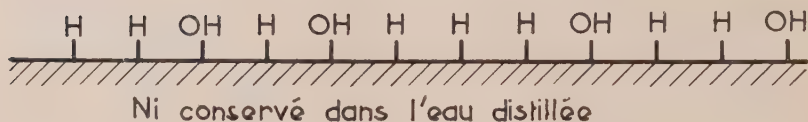


FIG. 21

traitement thermique à 200°C permet la transformation de l'hydroxyde et des carbonates basiques en oxyde, créant ainsi de nouveaux centres actifs pour l'adsorption d'hydrogène.

Puisque la quantité d'hydrogène chimisorbé au cours d'une adsorption est de l'ordre de $8 \text{ à } 10 \text{ cm}^3/\text{g}$, la quantité d'hydrogène chimisorbé réversiblement doit être du même ordre de grandeur. Nous verrons dans la troisième partie de ce mémoire qu'il y a environ $8 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'hydrogène chimisorbé et $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'hydrogène structural.

TROISIÈME PARTIE

**Etude cinétique des réactions de désorption
électrochimique de l'hydrogène
adsorbé sur le nickel**

CHAPITRE I

THÉORIE

Nous nous proposons de donner dans ce chapitre une théorie relative à la cinétique de désorption d'hydrogène dans une pile à combustible (76, 77). Nous considérerons le cas le plus général dans lequel n atomes d'hydrogène sont adsorbés sur un site S . La désorption électrochimique de l'hydrogène peut alors être représentée par l'équation :



I. — POLARISATION D'ACTIVATION

La vitesse de désorption de l'hydrogène adsorbé sur le catalyseur est mesurée directement par l'intensité débitée par la pile :

$$i = k_1 \theta [\text{OH}^-]_s^n - k_{-1} (1 - \theta)$$

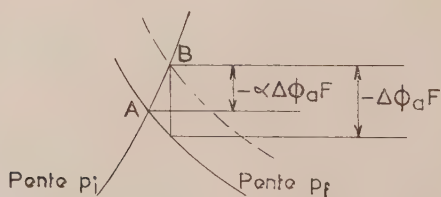
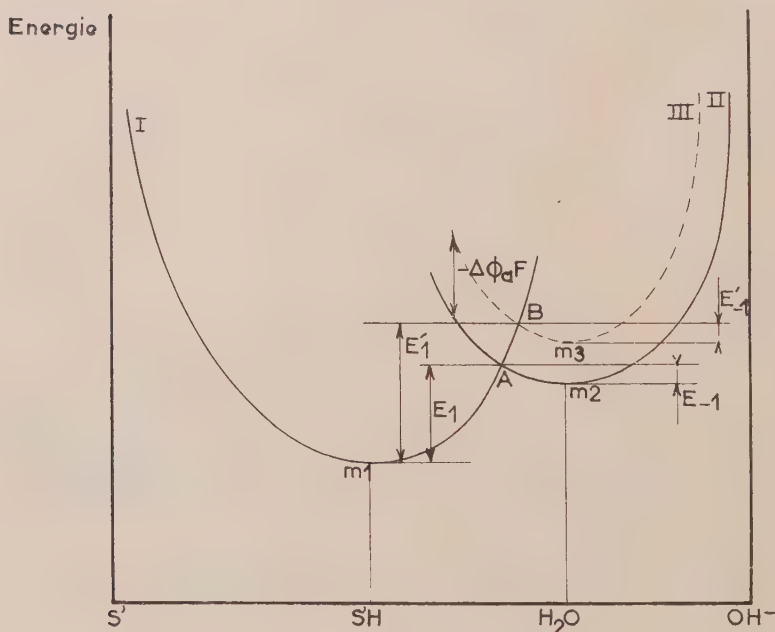
Dans cette équation, θ représente la fraction de l'unité de surface du catalyseur recouverte par l'hydrogène et $(1 - \theta)$ la fraction de sites libres. $[\text{OH}^-]_s$ représente la concentration en ions OH^- sur la surface de l'électrode. La concentration en eau est évidemment considérée comme une constante. Enfin, k_1 et k_{-1} sont les constantes de vitesse de la réaction exprimées avec les unités convenables.

Explicitons les coefficients k_1 et k_{-1} en considérant tout d'abord la réaction plus simple :



Sur la figure 22, nous avons représenté l'énergie potentielle du système considéré pour diverses positions du proton H^+ entre S' et OH^- .

FIG. 22



La courbe I correspond à l'état initial ($S'H + OH^-$) et son minimum m_1 correspond à la position stable $S'H$. En l'absence du potentiel $\Delta\Phi_a$ créé par le système hydrogène adsorbé-ions OH^- à la surface

de l'électrode, l'état final est représenté par la courbe II, le minimum m_2 correspondant à H_2O . Les courbes I et II se coupent en A et ce point représente l'état activé :



En l'absence du potentiel $\Delta\Phi_a$, nous pouvons donc écrire :

$$k_1 = A_1 \exp \left[- \frac{E_1}{RT} \right]$$

l'énergie d'activation E_1 correspondant à la différence d'ordonnées des points m_1 et A.

De même :

$$k_{-1} = A_{-1} \exp \left[- \frac{E_{-1}}{RT} \right]$$

Cependant, les ions OH^- sont soumis au potentiel d'activation $\Delta\Phi_a$ (< 0). L'énergie potentielle de l'état final est donc augmentée de $-\Delta\Phi_a F$. La courbe II est alors transformée en la courbe III, déduite de II par une translation de module $-\Delta\Phi_a F$ dans la direction des ordonnées. Le nouvel état activé correspond au point B et la nouvelle énergie d'activation est :

$$E'_1 = E_1 - \alpha \Delta\Phi_a F$$

en désignant par $-\alpha \Delta\Phi_a F$ la différence des ordonnées des points A et B (fraction de $-\Delta\Phi_a F$).

Nous aurons de même :

$$E'_{-1} = E_{-1} + \Delta\Phi_a F - \alpha \Delta\Phi_a F = E_{-1} + (1 - \alpha) \Delta\Phi_a F$$

Nous pouvons calculer le coefficient α par rapport aux pentes p_i de la courbe I et p_f des courbes II et III aux voisinages des points A et B. Des considérations géométriques simples donnent :

$$\alpha = \frac{p_i}{p_i - p_f}$$

Nous relierons ainsi le coefficient α aux courbes d'énergie potentielle de l'état initial et de l'état final ; α dépend donc du catalyseur et de l'électrolyte. Sa valeur varie de 0,05 à 0,8 environ suivant les catalyseurs utilisés.

Dans le cas plus général où nous considérons la réaction :



nous aurons :

$$\begin{aligned} E'_1 &= E_1 - n\alpha\Delta\Phi_a F \\ E'_{-1} &= E_{-1} + n(1-\alpha)\Delta\Phi_a F \end{aligned}$$

Soit :

$$\begin{aligned} k_1 &= A_1 \exp \left[- \frac{E_1 - \alpha n \Delta\Phi_a F}{RT} \right] \\ k_{-1} &= A_{-1} \exp \left[- \frac{E_{-1} + (1-\alpha)n\Delta\Phi_a F}{RT} \right] \end{aligned}$$

II. — POLARISATION DE CONCENTRATION ELECTROLYTIQUE

Le potentiel $\Delta\Phi_a$ correspond au système hydrogène adsorbé - ions OH^- à la surface de l'électrode. Cependant, la concentration électrolytique est différente au sein de la solution de celle de l'électrode. Ceci crée une polarisation de concentration électrolytique η_c qu nous nous proposons d'étudier maintenant.

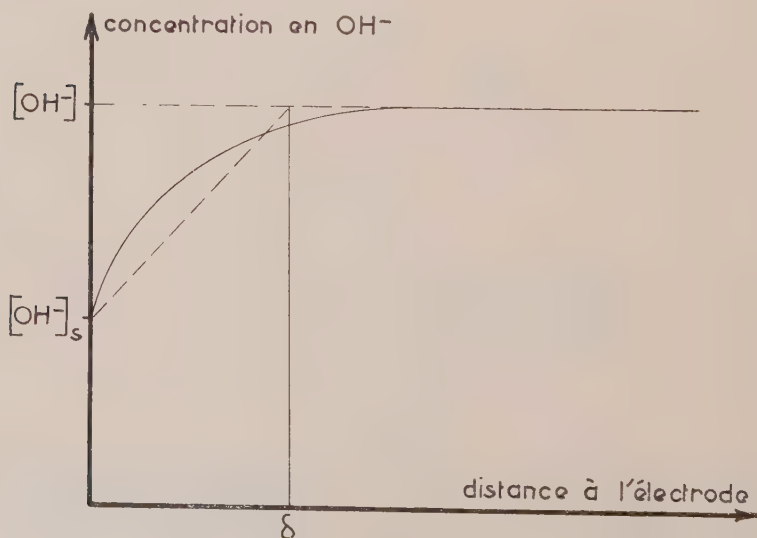


FIG. 23

Ce type de polarisation est bien décrit par KORTUM et BOCKRIS (78). Nous avons représenté sur la figure 23 la variation de $[\text{OH}^-]$ en fonction de la distance à l'électrode. En première approximation, nous pouvons remplacer la courbe en traits pleins de la figure 23 par les droites en pointillés, c'est-à-dire que nous pouvons admettre que, sur une épaisseur δ d'électrolyte, la concentration varie linéairement avec la distance x à l'électrode. En appliquant la loi de Fick sur la diffusion, nous pouvons écrire :

$$i = nFDS \frac{[\text{OH}^-] - [\text{OH}^-]_s}{\delta}$$

S étant la surface de l'électrode et D le coefficient de diffusion auquel on peut appliquer la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp \left[- \frac{Q}{RT} \right]$$

Cependant, l'intensité totale est la somme du courant de diffusion et du courant dû au transport ionique des ions OH^- au sein de la solution. Appelons t^- le nombre de transport de l'ion OH^- . L'intensité i est donnée par la relation :

$$i(1 - t^-) = nFDS \frac{[\text{OH}^-] - [\text{OH}^-]_s}{\delta}$$

Soit :

$$\frac{[\text{OH}^-]_s}{[\text{OH}^-]} = 1 - \frac{i}{i_e}$$

avec

$$i_e = \frac{nFDS [\text{OH}^-]}{\delta(1 - t^-)}$$

Ce phénomène de diffusion électrolytique crée entre l'électrode et le sein de la solution la différence de potentiel η_c connue sous le nom de polarisation de concentration électrolytique :

$$\eta_c = - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{OH}^-]_s}{[\text{OH}^-]}$$

Soit :

$$\eta_c = - \frac{RT}{nF} \text{Log} \left(1 - \frac{i}{i_e} \right)$$

III. — RESISTANCE OHMIQUE DE LA PILE

Si r est la résistance ohmique de la pile comprise entre l'électrode et le sein de la solution où se trouve l'électrode de référence, la chute de potentiel qui en découle est :

$$\eta_r = ri$$

IV. — EQUATIONS CINETIQUES GENERALES DE LA DESORPTION ELECTROCHIMIQUE D'HYDROGENE

La polarisation totale de l'électrode à hydrogène est donnée par la relation :

$$\eta_o = \eta_a + \eta_c + \eta_r$$

Si $\Delta\Phi$ est le potentiel de l'électrode à hydrogène, nous aurons :

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_a + \eta_c + \eta_r$$

L'intensité débitée par la pile est :

$$i = k_1 \theta [\text{OH}^-]_s^n - k_{-1} (1 - \theta)$$

ou bien :

$$i = k_1 \theta [\text{OH}^-]^n \left(1 - \frac{i}{i_e}\right)^n - k_{-1} (1 - \theta)$$

avec :

$$k_1 = A_1 \exp \left[-\frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \Delta\Phi F}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\alpha n r i F}{RT} \right] \left(1 - \frac{i}{i_e}\right)^\alpha$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp \left[-\frac{E_{-1}}{RT} \right] \exp \left[-\frac{n(1-\alpha)\Delta\Phi F}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1-\alpha)n r i F}{RT} \right] \left(1 - \frac{i}{i_e}\right)^{\alpha-1}$$

Remarque. — Ces équations ne sont valables que pour la désorption sans apport d'hydrogène. Si la pile fonctionne avec apport d'hydrogène, il faut tenir compte également d'une polarisation de concentration d'hydrogène, due à la perte de charge du gaz dans un pore de l'électrode. Cette polarisation est donnée par la relation :

$$\eta_g = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{P_1}{P_2}$$

P_1 et P_2 étant les pressions d'hydrogène à chaque extrémité du pore. Sachant que :

$$i = m(P_1 - P_2)$$

m étant une constante donnée par l'expression :

$$m = \frac{k\pi}{8\gamma_r R T} - \frac{r^4 n_D}{l} - p$$

(cf Première Partie, chapitre IV), nous avons :

$$\eta_D = - \frac{RT}{nF} \text{Log} \left(1 - \frac{i}{I_e} \right)$$

avec :

$$I_e = mP_1$$

V. — APPROXIMATIONS JUSTIFIABLES

Les équations que nous venons d'établir sont trop compliquées pour pouvoir être vérifiées expérimentalement. Cependant, nous verrons que :

- 1) Le courant limite de diffusion i_e est grand devant i ;
- 2) la résistance interne de la pile est faible.

Donc, pour des densités de courant assez faibles, nous pouvons négliger les polarisations η_c et η_r devant η_a .

Dans ces conditions :

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_a$$

et l'équation donnant i devient :

$$i = k_1 \theta [\text{OH}^-]^n - k_{-1} (1 - \theta)$$

avec :

$$k_1 = A_1 \exp \left[- \frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \Delta\Phi F}{RT} \right]$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp \left[- \frac{E_{-1}}{RT} \right] \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n \Delta\Phi F}{RT} \right]$$

A l'équilibre, $i = 0$. Nous avons alors, en appelant θ_e la fraction des sites occupés à l'équilibre :

$$k_1 \theta_c [\text{OH}^-]^n = k_{-1} (1 - \theta_c)$$

Nous pouvons donc écrire :

$$i = k_1 \frac{[\text{OH}^-]^n}{1 - \theta_c} (\theta - \theta_c)$$

ou :

$$i = A_1 \frac{[\text{OH}^-]^n}{1 - \theta_c} \exp \left[-\frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \Delta \Phi F}{RT} \right] (\theta - \theta_c)$$

Ceci est l'équation générale simplifiée donnant l'intensité débitée par la pile en fonction du taux de recouvrement de la surface et du potentiel de l'électrode à hydrogène.

Remarque. — Dans le cas où nous négligeons les phénomènes de diffusion et la résistance interne de la pile, la polarisation totale η_0 est telle que :

$$\eta_0 = \Delta \Phi - \xi$$

en appelant ξ le potentiel en circuit ouvert de l'électrode à hydrogène. Nous pouvons alors écrire :

$$k_1 = A_1 \exp \left[-\frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \xi F}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \eta_0 F}{RT} \right]$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp \left[-\frac{E_{-1}}{RT} \right] \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) n \xi F}{RT} \right] \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) n \eta_0 F}{RT} \right]$$

L'équation :

$$i = k_1 \theta [\text{OH}^-]^n - k_{-1} (1 - \theta)$$

peut s'écrire :

$$i = I_1 \exp \left[\frac{\alpha n \eta_0 F}{RT} \right] - I_{-1} \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) n \eta_0 F}{RT} \right]$$

avec :

$$I_1 = A_1 \exp \left[-\frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \xi F}{RT} \right] \theta [\text{OH}^-]^n$$

$$I_{-1} = A_{-1} \exp \left[-\frac{E_{-1}}{RT} \right] \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) n \xi F}{RT} \right] (1 - \theta)$$

I_1 et I_{-1} sont des constantes pour un recouvrement donné θ .

Dans le cas où la polarisation d'activation est grande ($\eta_0 > 50$ mV), le second terme de l'équation donnant i peut être négligé :

$$i = I_1 \exp \left[\frac{\alpha n \eta_0 F}{RT} \right]$$

ou :

$$\eta_0 = a + b \log i$$

a et b étant des constantes à température et à recouvrement donnés. Cette dernière relation est connue sous le nom d'équation de Tafel et on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta\Phi = a_1 + b \log i$$

avec :

$$a_1 = a + \xi$$

$$b = \frac{RT}{\alpha n F \log e}$$

VI. — POTENTIEL EN CIRCUIT OUVERT DE L'ELECTRODE A HYDROGENE

Ecrivons que l'intensité débitée par la pile est nulle :

$$i = k_1 \theta [\text{OH}^-]^n - k_{-1} (1 - \theta) = 0$$

Nous avons, en toute rigueur :

$$k_1 = A_1 \exp \left[-\frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \xi F}{RT} \right]$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp \left[-\frac{E_{-1}}{RT} \right] \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) n \xi F}{RT} \right]$$

Soit :

$$\xi = \frac{RT}{nF} \log \frac{A_1}{A_{-1}} + \frac{E_1 - E_{-1}}{nF} - \frac{RT}{nF} \log \frac{\theta [\text{OH}^-]^n}{1 - \theta}$$

ou :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{\theta}{1 - \theta}$$

avec :

$$\xi_o = - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{A_1 [\text{OH}^-]^n}{A_{-1}} + \frac{E_1 - E_{-1}}{nF}$$

Cette relation lie le potentiel de l'électrode négative en circuit ouvert au recouvrement de la surface.

CHAPITRE II

RÉSULTATS RELATIFS AU NICKEL RANEY

I. — TECHNIQUES OPERATOIRES

Nous nous proposons de vérifier la théorie que nous venons d'exposer en étudiant la cinétique de désorption de l'hydrogène adsorbé sur le nickel Raney, la pile fonctionnant sans apport d'hydrogène. Nous avons opéré .

1° Avec du nickel fraîchement préparé et saturé en hydrogène ;

2° Avec du nickel désorbé et régénéré ainsi qu'il a été indiqué dans la deuxième partie (chapitre II) de ce mémoire, la désorption préalable étant inférieure à $100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

L'étude cinétique donnant les mêmes résultats dans les deux cas, nous ne parlerons ici que des études faites avec du nickel Raney n'ayant subi aucun traitement électrochimique préalable.

Pour ces expériences, nous avons utilisé une électrode positive en charbon actif et une électrode de référence au calomel, saturée en chlorure de potassium. Les potentiels de l'électrode négative ($\Delta\Phi$) seront donnés dans ce qui suit par rapport à l'électrode de référence au calomel.

Enfin, nous avons opéré en tenant compte des indications suivantes :

1. — Le poids de nickel Raney est le même dans tous les cas (1,7 g à 10 $\frac{\alpha}{\beta}$ près).

2. — La distance entre les électrodes est de 1,5 mm. Une distance plus faible augmente considérablement l'intensité débitée, mais favorise un mélange des couches de diffusion aux deux électrodes. Ainsi, la couche d'ions OH^- formée à l'électrode positive se trouve mélangée à la couche d'hydrogène activé entourant les sites catalytiques de l'électrode négative. Près de la surface de l'électrode à hydrogène, il y a donc augmentation d'ions OH^- , ce qui augmente l'intensité débitée. Dans ce cas, il est bien évident que les équations que nous avons établies ne sont plus valables.

3. — La solution de potasse à 250 g/l circule entre les électrodes avec un débit moyen de l'ordre d'un l/h, de façon à éviter les différences de concentration électrolytique dans la solution. Le courant limite de diffusion est, de ce fait, augmenté.

Dans ces conditions :

1. — Nous verrons que le courant de diffusion est grand et que nous pouvons négliger le rapport i/i_e devant 1.

2. — La résistivité de la potasse 5 N est environ $2 \Omega \text{ cm}^{-1}$. La résistance de la couche de potasse constituant la demi-pile à hydrogène est donc $0,15 \Omega$ par cm^2 d'électrode. Les intensités débitées ne dépassant guère 100 mA/cm^2 , la chute ohmique maximale de potentiel est donc de 15 mV. Elle peut être négligée en première approximation, vu la précision de nos mesures.

Dans ce cas, nous pouvons utiliser l'expression simplifiée donnant l'intensité débitée par la pile :

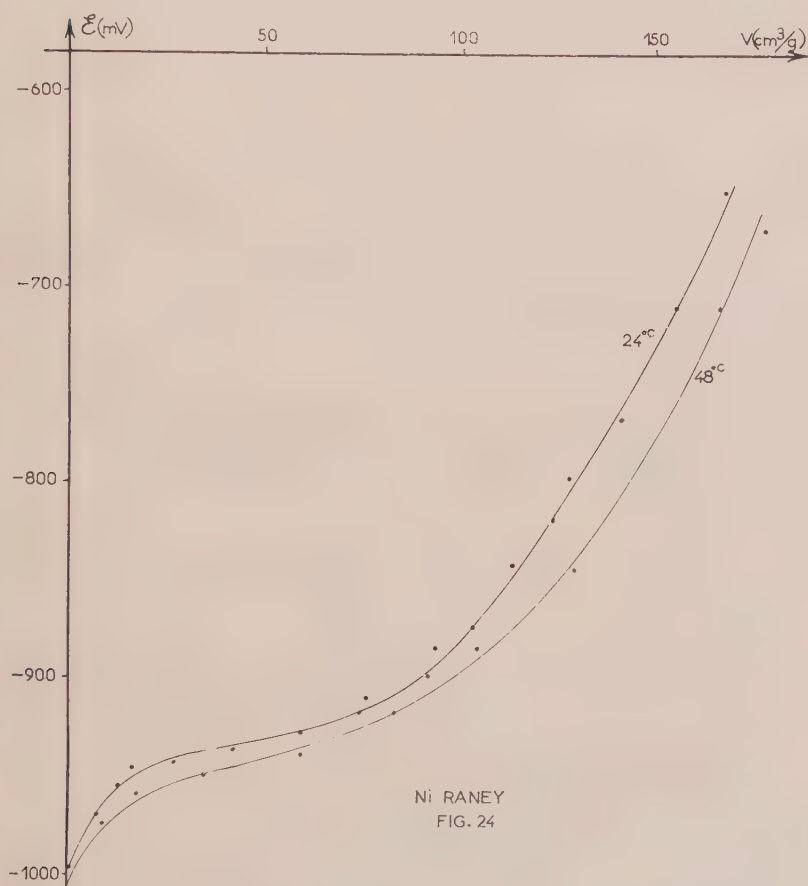
$$i = A_1 \frac{[\text{OH}^-]^n}{1 - \theta_c} \exp \left[- \frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \Delta \Phi F}{RT} \right] (\theta - \theta_c)$$

II. — ETUDE DU POTENTIEL EN CIRCUIT OUVERT DE L'ELECTRODE A HYDROGENE

Nous faisons fonctionner une pile avec une électrode en nickel Raney saturé en hydrogène, sans apport de combustible. La courbe insensité-temps donne le volume d'hydrogène désorbé au temps t :

$$V_d = 0,116 \int_0^t i dt$$

A intervalles réguliers, nous coupons le courant et nous mesurons immédiatement après le potentiel ξ de l'électrode à hydrogène. Sur la figure 24, nous avons représenté la courbe donnant ξ en fonction du volume d'hydrogène désorbé V , aux températures de 24 et 48° C.



ξ est donné par l'équation :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{0}{1 - 0}$$

En appelant V_t le volume total d'hydrogène adsorbé par gramme de nickel Raney, V le volume désorbé au temps t et V_0 le volume d'hydrogène correspondant aux sites libres, nous pouvons écrire :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{nF \log e} \log \frac{V_t - V}{V + V_0}$$

Le nombre de sites libres étant très faible, nous pouvons en première approximation négliger V_0 devant V quand le volume désorbé est suffisamment grand.

Soit :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{nF \log e} \log \left[\frac{V_t}{V} - 1 \right]$$

Nous avons de plus admis pour l'adsorption d'hydrogène sur le nickel Raney le schéma :



1. — En considérant uniquement l'hydrogène chimisorbé, la réaction de désorption d'hydrogène est la suivante :

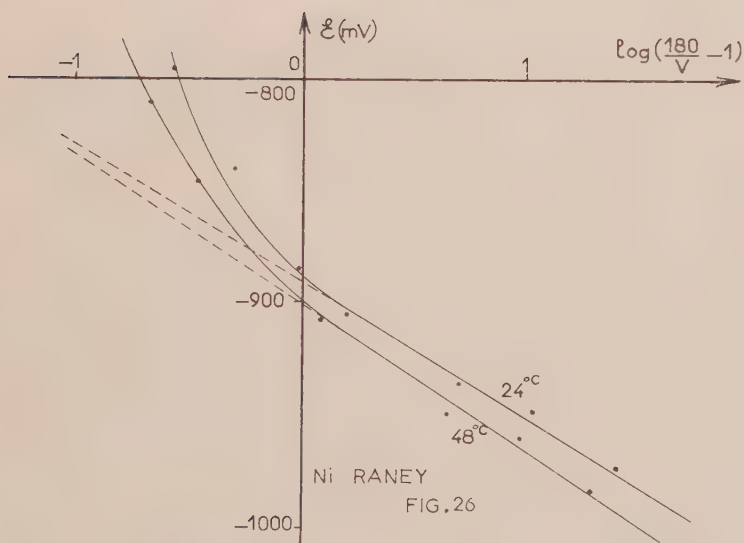
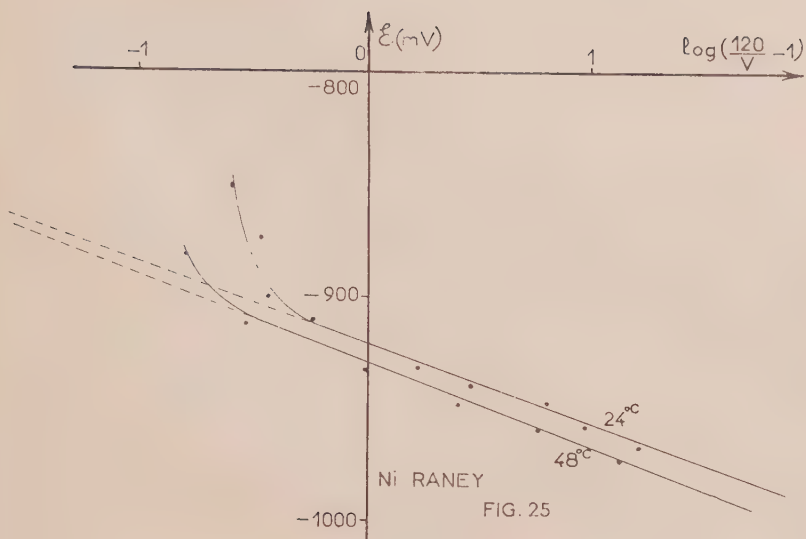


Soit :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{2F \log e} \log \left[\frac{V_t}{V} - 1 \right]$$

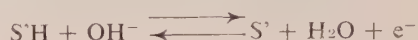
Avec $V_t = 120 \text{ cm}^3/\text{g}$, nous avons représenté sur la figure 25 les courbes donnant E en fonction de $\log \left[\frac{120}{V} - 1 \right]$. Ces courbes sont rectilignes jusqu'à une valeur approximative $V = 90 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les pentes de ces droites, comme le montre le tableau suivant, ont à peu près la valeur théorique :

$$-\frac{RT}{2F \log e}$$



Température °C	Pente théorique (V)	Pente mesurée (V)
24° C	— 0,030	— 0,036
48° C	— 0,032	— 0,038

2. — Supposons au contraire qu'il y ait un seul atome d'hydrogène adsorbé par site. La réaction de désorption est :



Soit :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{F \log e} \log \left[\frac{V_t}{V} - 1 \right]$$

Sur la figure 26, nous avons représenté les courbes donnant ξ en fonction de $\log \left[\frac{180}{V} - 1 \right]$ avec $V_t = 180 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ces courbes sont également rectilignes jusqu'à $V = 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ et la pente mesurée est très proche de la pente théorique :

$$-\frac{RT}{F \log e}$$

ainsi que le montre le tableau suivant :

Température °C	Pente théorique (V)	Pente mesurée (V)
24° C	— 0,060	— 0,061
48° C	— 0,064	— 0,067

Cette étude montre qu'il ya deux sortes d'hydrogène adsorbé sur le nickel Raney, mais qu'également, puisque le schéma S^*H est vérifié, l'hydrogène chimisorbé est dissocié en atomes. Il est probable que le schéma réel représentant les deux sortes d'hydrogène adsorbé est :



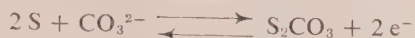
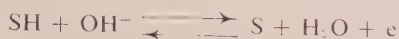
Il y a $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'hydrogène structural et $120 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'hydrogène chimisorbé.

On peut admettre que les réactions de désorption électrochimique d'hydrogène sur une pile à combustible sont les suivantes :

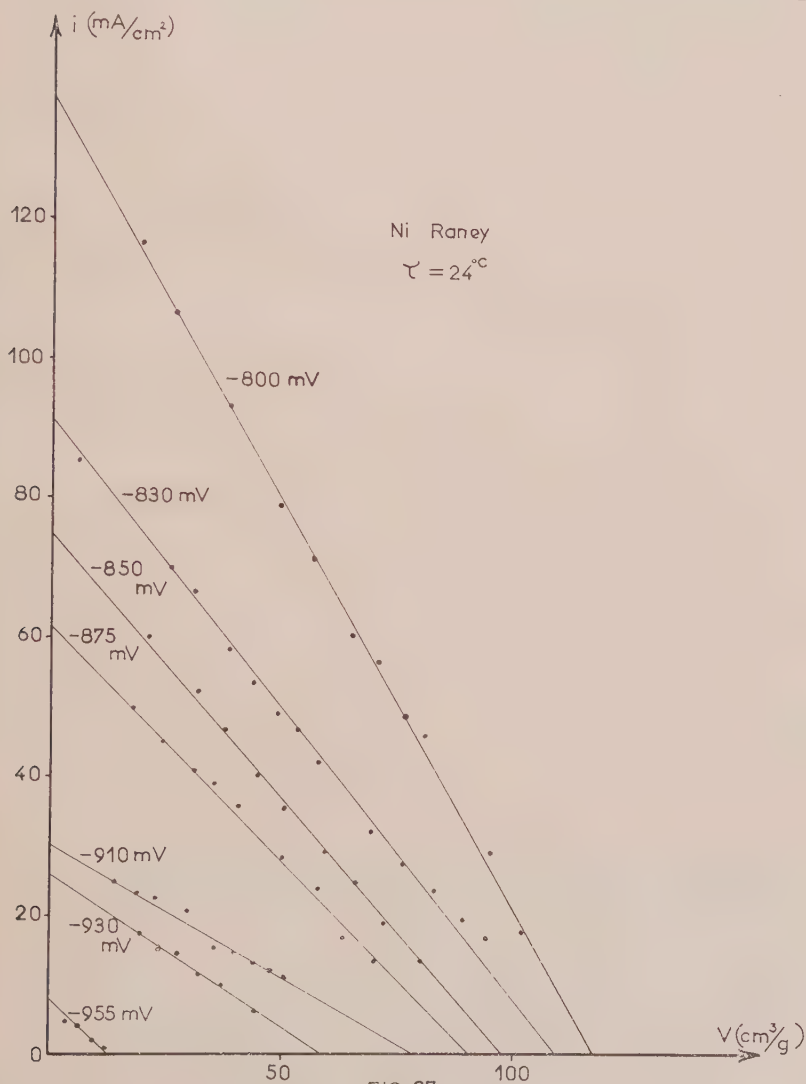
1. — Au début de la réaction ($V < 100 - 120 \text{ cm}^3/\text{g}$) :



2. — A la fin de la réaction ($V > 120 \text{ cm}^3/\text{g}$), simultanément :



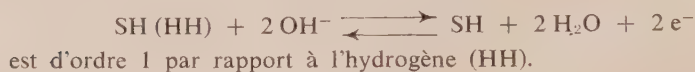
Dans tout ce qui suit, nous n'étudierons que la première de ces deux séries de réactions, car les volumes désorbés sont inférieurs à $100 \text{ cm}^3/\text{g}$.



III. — ETUDE DE LA VITESSE DE DESORPTION

1. — Etude à température constante.

Nous faisons débiter la pile en maintenant l'électrode à hydrogène à un potentiel donné. Il suffit pour cela d'augmenter progressivement la résistance externe du circuit électrique de façon à ce que l'électrode négative conserve toujours le même potentiel. Nous enregistrons la courbe intensité-temps qui permet, comme précédemment, de calculer le volume V d'hydrogène désorbé à un temps t donné. Sur la figure 27, nous avons représenté les courbes $i = f(V)$ pour divers potentiels fixés par rapport à l'électrode au calomel, la température étant dans tous les cas de 24° C. Nous obtenons des droites, donc la réaction



Remarque : Cette équation est la seule à intervenir ici, puisque tous les points mesurés sont tels que :

$$V \leq 100 \text{ cm}^3/\text{g.}$$

L'équation :

$$i = A_1 \frac{[\text{OH}^-]^n}{1 - \theta_e} \exp \left[- \frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n \Delta \Phi F}{RT} \right] (\theta - \theta_e)$$

peut s'écrire ici ($n = 2$) :

$$i = k'_1 \frac{[\text{OH}^-]^2}{V_e} \exp \left[\frac{2\alpha \Delta \Phi F}{RT} \right] (V_e - V)$$

avec :

$$k'_1 = A_1 \exp \left[- \frac{E_1}{RT} \right]$$

V_e étant le volume désorbé à l'équilibre. Dans cette équation, nous négligeons le volume V_0 correspondant aux sites libres.

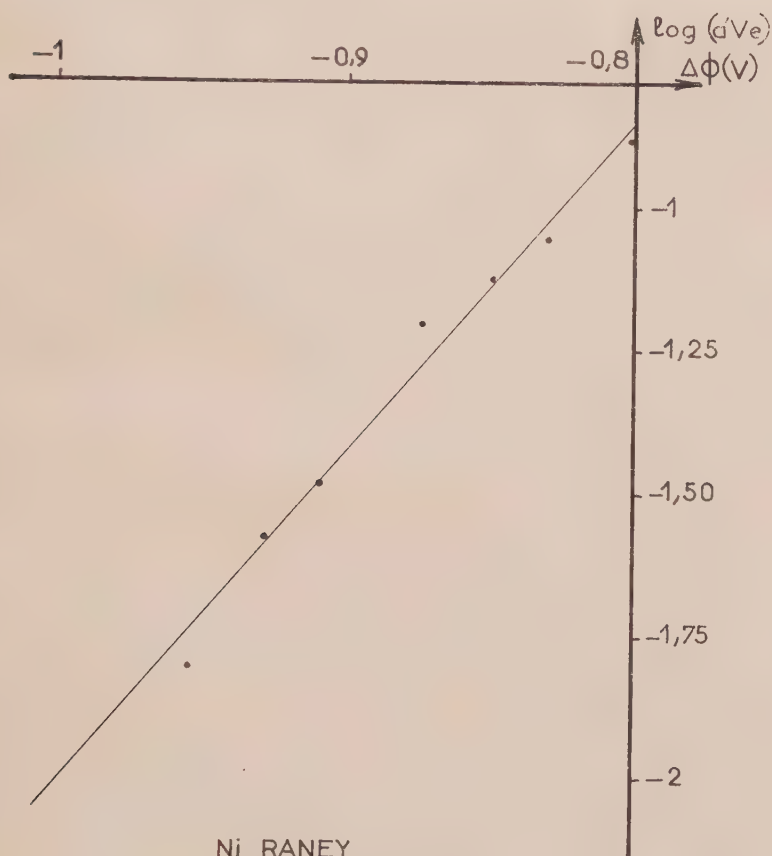
La pente $-a'$ des droites obtenues sur la figure 27 est donnée par la relation :

$$-a' = -k'_1 \frac{[\text{OH}^-]^2}{V_e} \exp \left[\frac{2\alpha \Delta \Phi F}{RT} \right]$$

Soit :

$$\log (a'Ve) = \frac{2 \alpha F \log e}{RT} \Delta \Phi + \log \left\{ k'_1 [\text{OH}^-]^2 \right\}$$

$a'Ve$ est l'ordonnée à l'origine des droites $i = f(V)$.



Ni RANEY

FIG. 28

La droite $\log (a'Ve) = f(\Delta \Phi)$ est représentée sur la figure 28. Sa pente, de valeur théorique

$$\frac{2 \alpha F \log e}{RT}$$

permet de calculer α . On trouve, sachant que $T = 297^\circ\text{K}$ et $R = 8,32$ joules $^\circ\text{K}^{-1}$:

$$\alpha = 0,16$$

2. — Etude à diverses températures.

Sur la figure 29, nous avons représenté les droites $i = f(V)$ obtenues à diverses températures, le potentiel de l'électrode négative ayant été fixé à -910 mV.

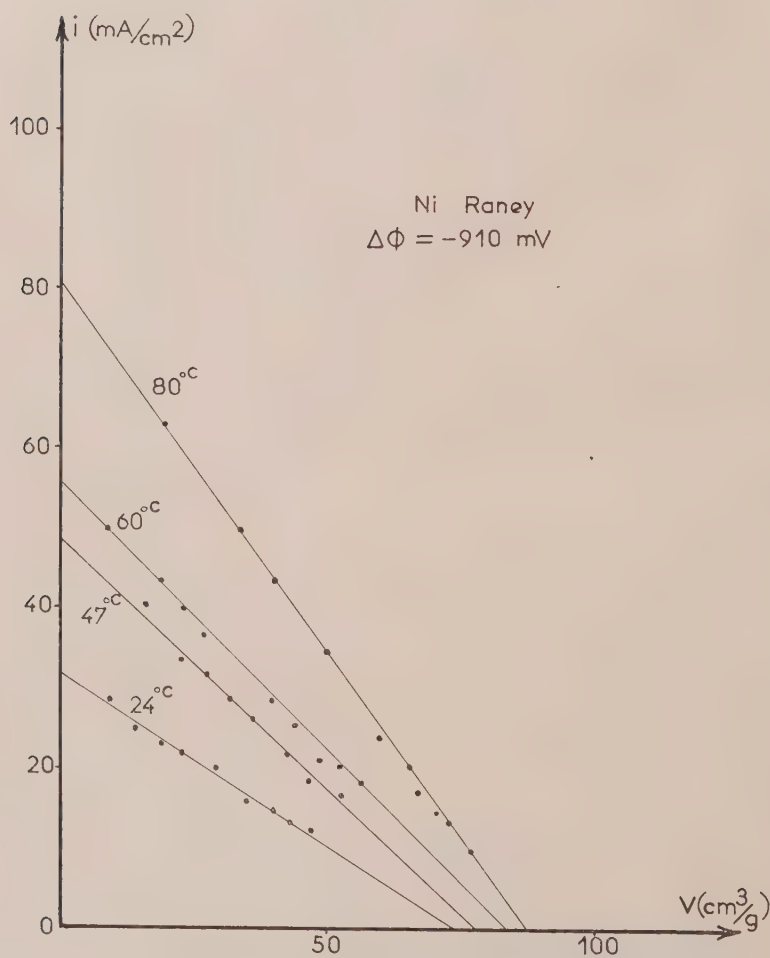


FIG. 29

L'équation de ces droites est :

$$i = A_1 \frac{[\text{OH}^-]^2}{V_e} \exp \left[\frac{2 \alpha \Delta \Phi F}{RT} \right] \exp \left[- \frac{E_1}{RT} \right] (V_e - V)$$

et leur pente :

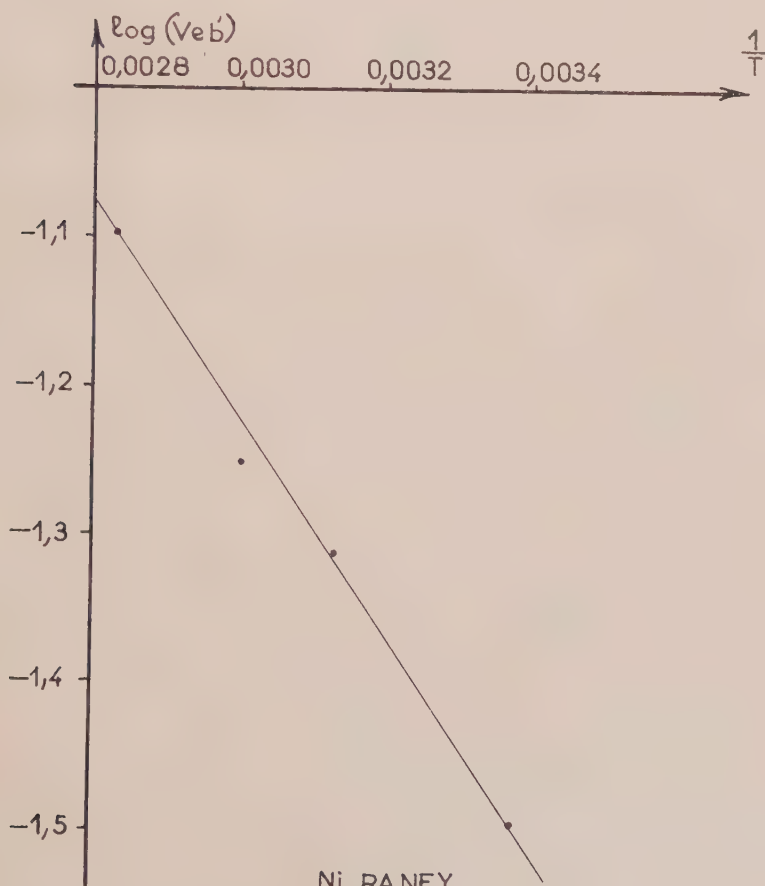
$$-b' = -A_1 \frac{[\text{OH}^-]^2}{V_c} \exp \left[-\frac{E_1 - 2 \alpha \Delta \Phi F}{RT} \right]$$

Soit :

$$\log (b'V_c) = \frac{2 \alpha \Delta \Phi F - E_1}{RT} \log e + \log \left\{ A_1 [\text{OH}^-]^2 \right\}$$

La droite $\log (b'V_c) = f(1/T)$ est représentée sur la figure 30. Sa pente permet d'obtenir E_1 , énergie d'activation de la réaction de désorption :

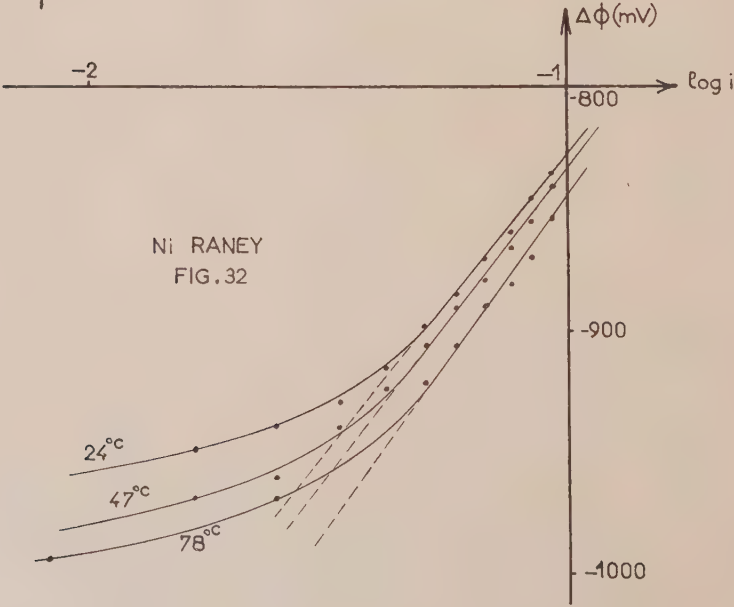
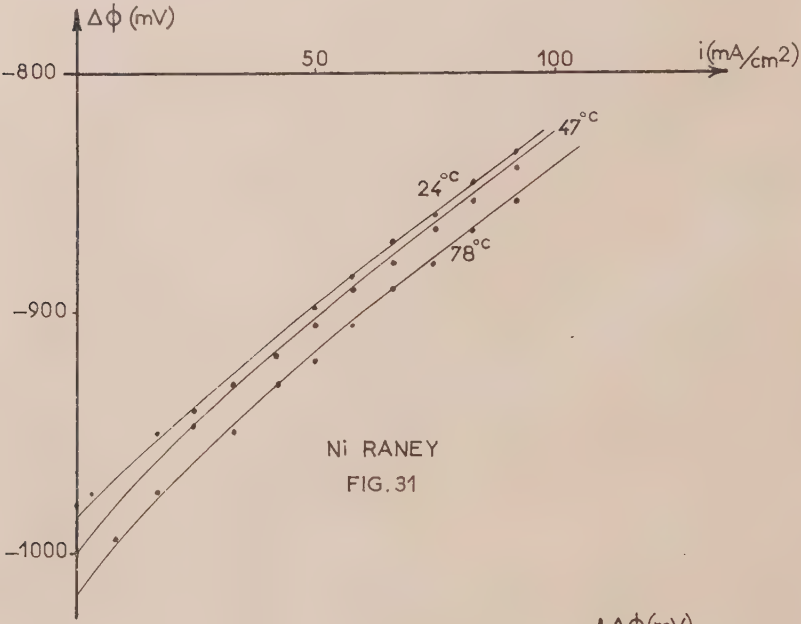
$$E_1 = (7,4 \Delta \Phi + 4) Kc$$



Ni RANEY

FIG.30

avec $\Delta\Phi$ exprimé en volts et égal à $-0,910$ V. Cependant, $\Delta\Phi$ n'est connu qu'en valeur relative, le potentiel de l'électrode normale à hydrogène n'étant nul que par définition. Nous ne pouvons donc pas obtenir la vraie valeur de l'énergie d'activation.



IV. — ETUDE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

De façon à vérifier la valeur que nous avons trouvée pour le coefficient α , nous nous proposons d'étudier les courbes intensité-potentiel obtenues en faisant fonctionner la pile avec apport d'hydrogène, c'est-à-dire à recouvrement θ fixe. La figure 31 donne les courbes $\Delta\Phi = f(i)$ obtenues à diverses températures. Sur la figure 32, nous avons porté $\Delta\Phi = f(\log i)$. Les courbes obtenues sont rectilignes pour $\Delta\Phi > -920$ mV, donc pour des surtensions importantes. La théorie (relation de Tafel) donnant :

$$\Delta\Phi = a_1 + b \log i$$

avec :

$$b = \frac{RT}{2 \alpha F \log e}$$

nous constatons que les pentes des droites obtenues sont en bon accord avec les pentes théoriques b calculées en prenant $\alpha = 0,16$. C'est ce que montre le tableau suivant :

Température °C	Pente théorique (V)	Pente mesurée (V)
24° C	0,18	0,22
47° C	0,193	0,228
78° C	0,211	0,231

Les deux méthodes (étude à recouvrement variable et étude à recouvrement fixe) donnent donc pour le coefficient α des valeurs sensiblement identiques.

CHAPITRE III

RÉSULTATS RELATIFS AU NICKEL EX-FORMIATE

Nous commençons par saturer le nickel ex-formiate en hydrogène, puis nous faisons les mêmes essais qu'avec le nickel Raney. Le poids des électrodes est dans tous les cas 1,4 g (à 10 % près).

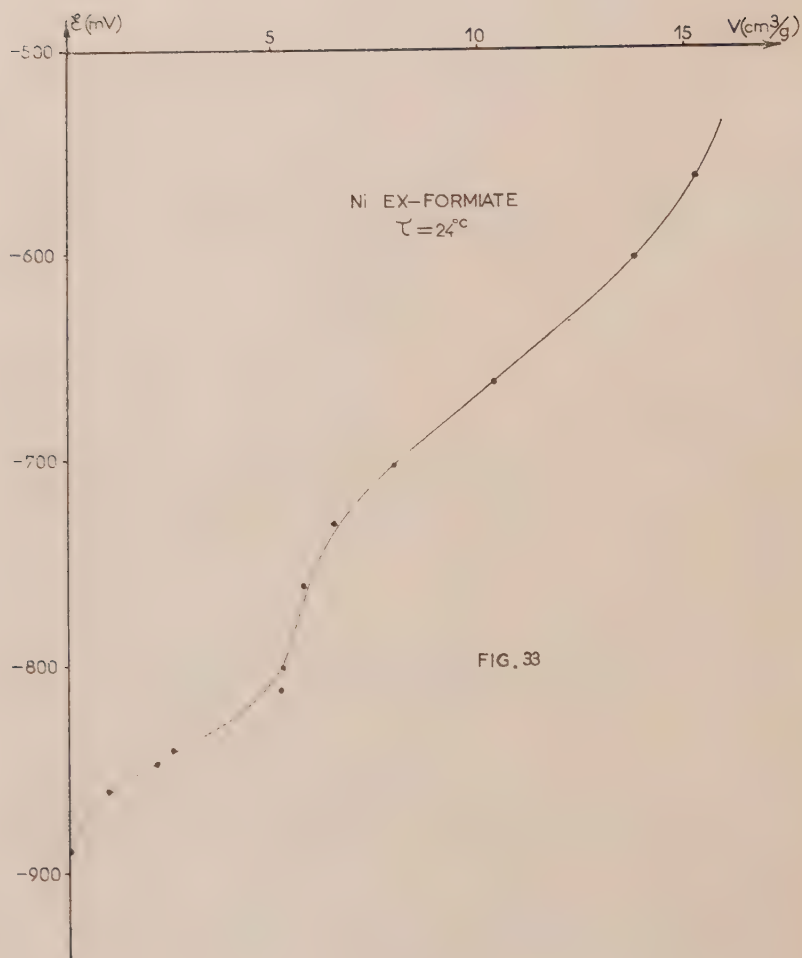
I. — ETUDE DU POTENTIEL EN CIRCUIT OUVERT DE L'ELECTRODE A HYDROGENE

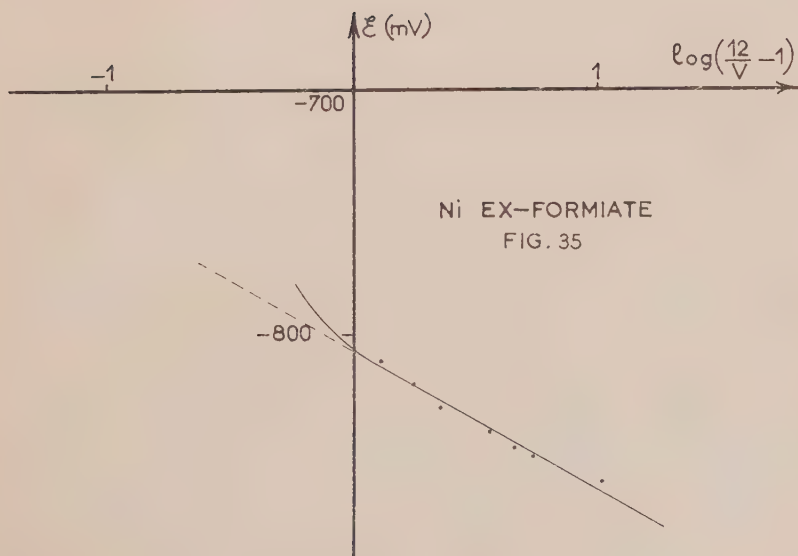
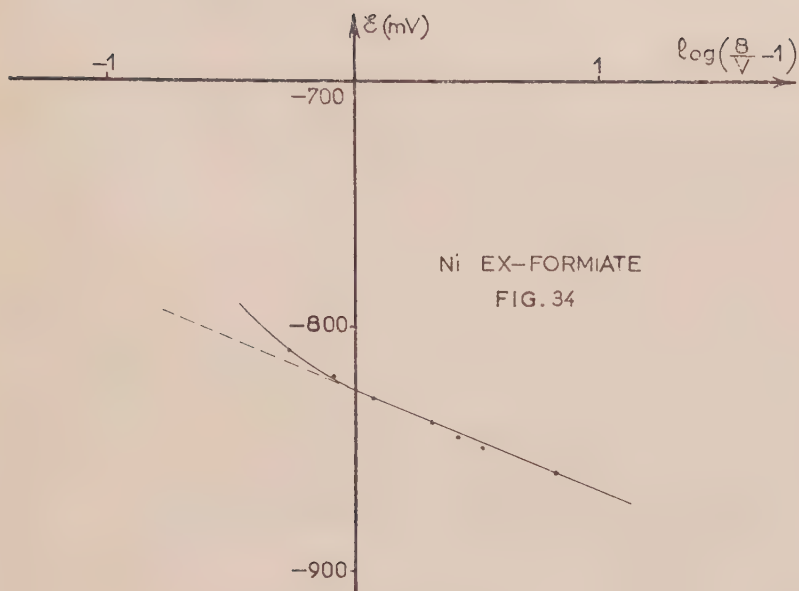
Sur la figure 33, nous avons représenté la courbe donnant le potentiel ξ en circuit ouvert en fonction du volume V désorbé, exprimé en cm^3 par gramme de catalyseur, la température de l'expérience étant 24°C .

Les réactions de désorption électrochimique étant les mêmes que pour le nickel Raney, nous avons :

1. — En considérant uniquement la désorption des $8 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'hydrogène chimisorbé pendant l'opération de saturation :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{2 F \log e} \log \left[\frac{8}{V} - 1 \right]$$





Sur la fig. 34, nous avons représenté la courbe $\xi = f[\log(8/V - 1)]$. Cette courbe est rectiligne jusqu'à la valeur approximative $V = 6 \text{ cm}^3/\text{g}$. La pente de la droite obtenue est $-0,036 V$, alors que la pente théorique est $-0,030 V$.

2. — En considérant que tout l'hydrogène ($12 \text{ cm}^3/\text{g}$) fixé durant la préparation du nickel, puis pendant sa saturation, est adsorbé sur une seule sorte de sites, nous avons :

$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{F \log e} \log \left[\frac{12}{V} - 1 \right]$$

(le volume total d'hydrogène absorbé étant de l'ordre de $12 \text{ cm}^3/\text{g}$). La courbe $\xi = f[\log(12/V - 1)]$, représentée sur la figure 35, est rectiligne jusqu'à $V = 6 \text{ cm}^3/\text{g}$ et la pente de la droite obtenue est $-0,058 V$, la pente théorique étant $-0,060 V$.

Nous pouvons donc conclure en disant que nous avons, comme dans le cas du nickel Raney, le schéma d'adsorption d'hydrogène :



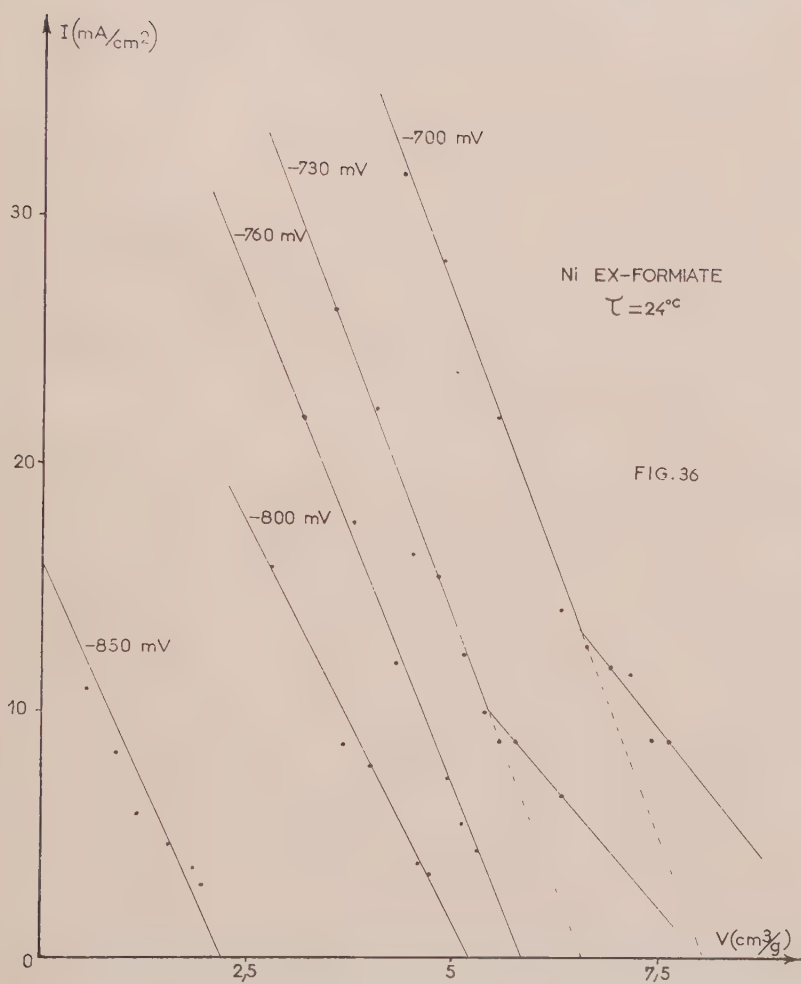
II. — ETUDE DE LA VITESSE DE DESORPTION

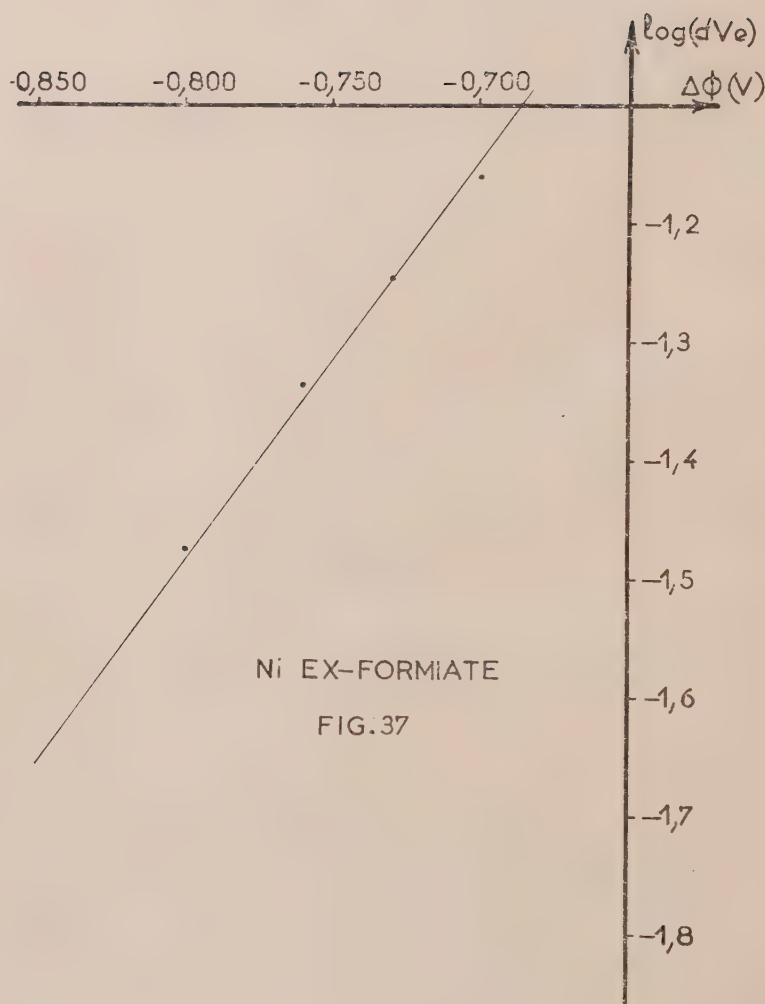
1. — Etude à température constante.

Sur la figure 36, nous avons représenté les courbes $i = f(V)$ obtenues à la température de 24°C pour diverses valeurs du potentiel de l'électrode négative. Nous constatons, dans le cas des essais effectués aux potentiels -700 mV et -730 mV , la présence de deux droites de pentes nettement différentes. La deuxième droite, qui apparaît pour $V > 6 \text{ cm}^3/\text{g}$, correspond au deuxième type de réaction, quand l'hydrogène structural est désorbé et que l'hydroxyde de nickel se forme. Ceci prouve clairement la présence de deux sortes d'hydrogène dans le nickel ex-formiate.

Pour l'étude cinétique que nous faisons, seule la première droite nous intéresse et nous l'extrapolons jusqu'à $i = 0$. La pente $-a'$ des droites obtenues sur la figure 36 est telle que :

$$\log(a'Ve) = \frac{2 \alpha F \log e}{RT} \Delta\Phi + \log \left\{ k'_1 [\text{OH}^-]^2 \right\}$$





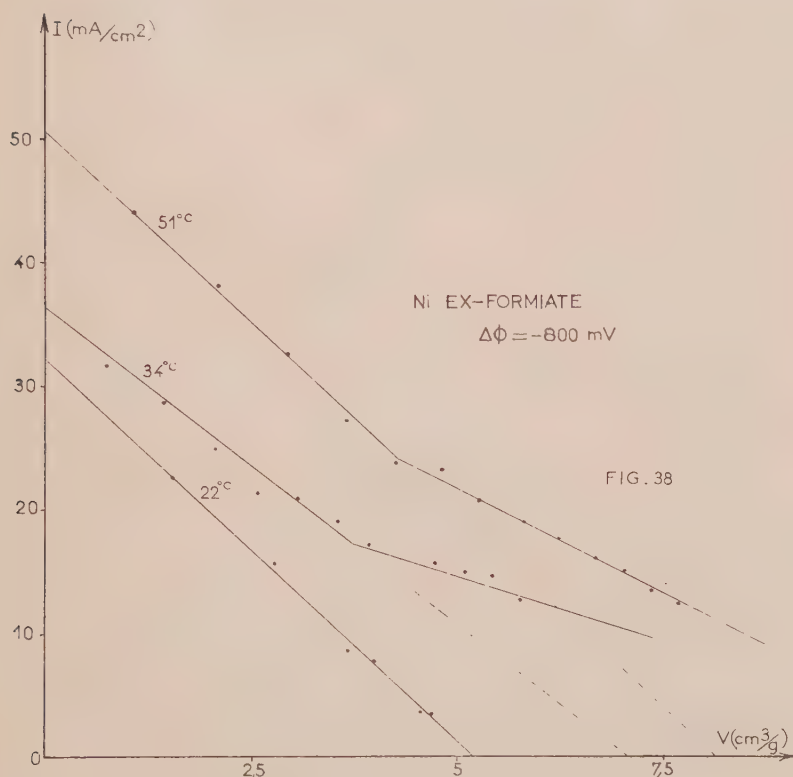
La droite $\log(a'Ve) = f(\Delta\Phi)$ est représentée sur la figure 37. Sa pente donne α :

$$\alpha = 0,105$$

On remarque que la valeur obtenue pour α est plus faible que dans le cas du nickel Raney, ce qui prouve que le coefficient de transfert dépend de la nature de l'électrode.

2. — Etude à diverses températures.

Sur la figure 38, nous avons représenté les droites $i = f(V)$ obtenues à diverses températures, le potentiel ayant été fixé à -800 mV. Nous voyons également apparaître deux droites de pentes différentes pour les essais effectués à 34 et à 51° C.



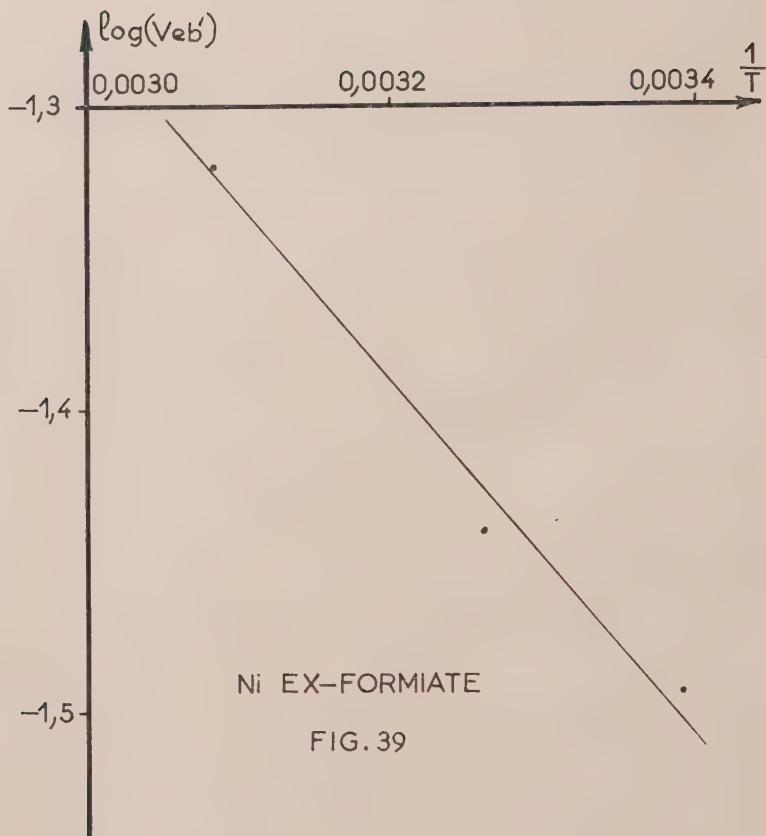
Les pentes $-b'$ de la figure 38 sont telles que :

$$\log (b'Ve) = \frac{2 \alpha \Delta\Phi F - E_1}{RT} \log e + \log \left\{ A_1 [\text{OH}^-]^2 \right\}$$

Sur la figure 39, nous avons représenté la droite $\log (b'Ve) = f(1/T)$. Sa pente permet d'obtenir E_1 :

$$E_1 = (4,7 \Delta\Phi + 3) \text{ Kc}$$

pour $\Delta\Phi = -0,800 \text{ V}$ par rapport à l'électrode au calomel.



Cependant, il est impossible de comparer cette valeur à celle obtenue pour le nickel Raney, et ce, pour deux raisons :

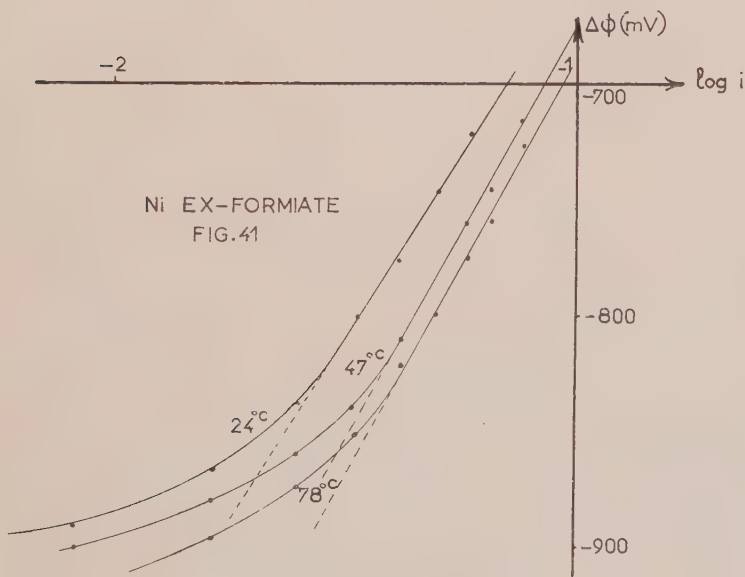
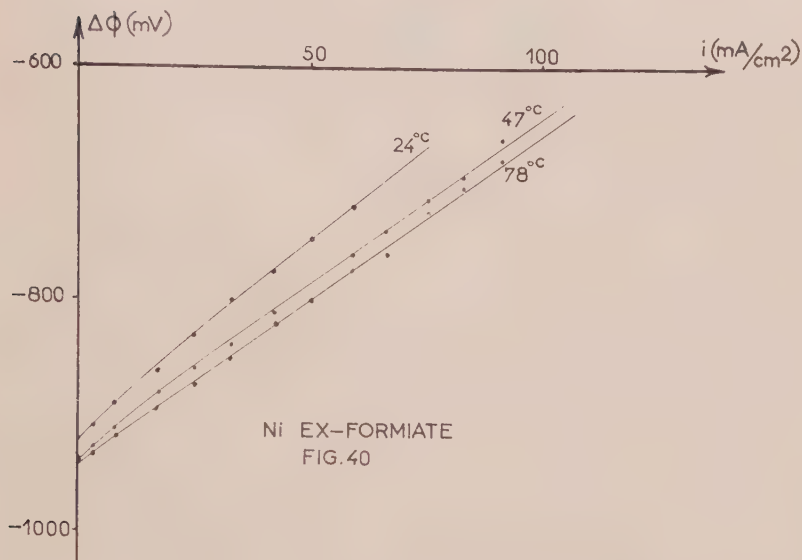
1. — α n'a pas la même valeur dans les deux cas.
2. — Le potentiel -910 mV utilisé pour le nickel Raney est trop élevé (en valeur absolue) pour pouvoir obtenir le même avec une électrode en nickel ex-formiate, et le potentiel -800 mV utilisé avec le nickel ex-formiate est trop faible (en valeur absolue) pour le nickel Raney, car on est alors gêné par les phénomènes de diffusion.

III. — ETUDE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

La figure 40 donne les courbes $i = f(\Delta\Phi)$ et la figure 41 les courbes $\Delta\Phi = f(\log i)$. Ces dernières sont rectilignes pour $\Delta\Phi > -820$ mV,

donc pour des surtensions importantes. Les pentes de ces droites sont en bon accord avec les pentes théoriques b des droites de Tafel :

$$b = \frac{RT}{2 \alpha F \log e}$$



calculées avec $\alpha = 0,105$, ainsi que le montre le tableau suivant :

Température °C	Pente théorique (V)	Pente mesurée (V)
24° C	0,28	0,315
47° C	0,302	0,35
78° C	0,320	0,366

L'équation de Tafel permet donc de trouver pour α une valeur équivalente à celle trouvée précédemment.

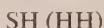
Conclusion générale

Ce mémoire rend compte de l'étude de l'électrode à hydrogène d'une pile à combustible, les catalyseurs d'hydrogénation utilisés étant le nickel Raney et le nickel obtenu par décomposition du formiate, que nous appelons nickel ex-formiate.

A. — Electrode en nickel Raney

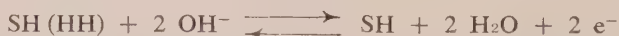
Le nickel Raney est saturé en hydrogène au terme de son élaboration et la désorption électrochimique de cet hydrogène, suivie d'une reprise du même gaz, permet de mettre en évidence un empoisonnement du catalyseur lorsque la désorption dépasse 100 à 120 cm³/g ; en effet, un nickel désorbé à moins de 120 cm³/g peut reprendre de l'hydrogène, tandis que, cette limite dépassée, la reprise devient rapidement nulle. Une étude par diffraction électronique permet de montrer qu'au cours d'une désorption électrochimique, il y a transformation du nickel, de structure cubique à faces centrées, en hydroxyde de nickel hexagonal, tandis qu'une étude par spectrographie de masse des gaz de désorption de nickel traité sous vide à 200° C nous amène à admettre également la présence de carbonates basiques de nickel dans un catalyseur traité électrochimiquement. L'empoisonnement du nickel Raney est donc dû à la formation d'hydroxyde et de carbonates basiques de nickel qui se forment pendant le fonctionnement de la pile. Une régénération partielle du pouvoir catalytique est observée par traitement thermique du nickel désorbé électrochimiquement. Mais alors, on met en évidence par diffraction électronique la présence d'oxyde de nickel et ceci prouve qu'il s'agit, non pas d'une régénération du catalyseur, mais de la création de nouveaux centres actifs sur de l'oxyde de nickel.

Cette étude nous amène à supposer que deux formes d'hydrogène sont adsorbées sur le nickel Raney : d'une part de l'hydrogène structural fortement adsorbé sur les sites S du catalyseur et formant avec lui un composé SH dont nous n'avons pas déterminé la nature : ce peut être, par exemple, soit un hydruure du type NiH ou NiH₂, soit un composé d'insertion du type Ni-H⁺ ; d'autre part, de l'hydrogène chimisorbé réversiblement sur les centres actifs constitués par les individualités SH superficielles et lui-même dissocié en atomes :

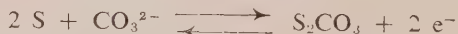


Les réactions de désorption électrochimique de l'hydrogène adsorbé sur le nickel Raney sont alors les suivantes :

1. — Au début de la réaction, seul l'hydrogène chimisorbé réversiblement, moins fortement fixé que l'hydrogène structural, se désorbe suivant le mécanisme :



2. — Puis l'hydrogène structural est attaqué et cela ne peut se faire sans une altération profonde du nickel, qui est superficiellement transformé en hydroxyde ou en carbonates basiques de nickel, suivant les réactions :



Par traitement thermique, hydroxyde et carbonates basiques sont alors transformés en oxyde et une adsorption d'hydrogène peut avoir lieu sur les nouveaux centres actifs créés.

Pour prouver l'hypothèse précédente, nous avons étudié les variations du potentiel en circuit ouvert d'une électrode en nickel Raney que l'on désorbe électrochimiquement en l'utilisant comme électrode d'une pile à combustible. Nous avons montré que ce potentiel ξ est donné en fonction du recouvrement θ de la surface du catalyseur par la relation générale :

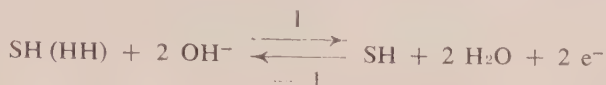
$$\xi = \xi_0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{\theta}{1 - \theta}$$

Cette méthode nous a permis :

1. — De prouver la présence de deux sortes d'hydrogène sur le nickel Raney, la quantité d'hydrogène chimisorbé réversiblement étant de 120 cm³/g et la quantité d'hydrogène structural de 60 cm³/g.

2. — De montrer que l'hydrogène chimisorbé réversiblement est dissocié en atomes.

Nous avons enfin étudié du point de vue cinétique la réaction :



Nous avons établi que l'intensité débitée par la pile lorsque seul l'hydrogène chimisorbé réversiblement se désorbe est donnée par la relation :

$$i = A_1 \frac{[\text{OH}^-]^2}{1 - \theta_e} \exp \left[- \frac{E_1}{RT} \right] \exp \left[\frac{2 \alpha \Delta \Phi F}{RT} \right] (\theta - \theta_e)$$

$\Delta \Phi$ représentant le potentiel de l'électrode à hydrogène, E_1 l'énergie d'activation de la réaction dans le sens 1 et θ_e le recouvrement de la surface à l'équilibre.

α est un coefficient appelé coefficient de transfert dont la valeur dépend du catalyseur. Pour le nickel Raney que nous utilisons :

$$\alpha = 0,16$$

Pour l'énergie d'activation, nous obtenons :

$$E_1 = (7,4 \Delta \Phi + 4) \text{ Kc}$$

avec $\Delta \Phi = -0,910 \text{ V}$ par rapport à une électrode de référence au calomel saturé en chlorure de potassium. Mais, ne connaissant pas $\Delta \Phi$ en vraie valeur, nous ne pouvons pas atteindre E_1 .

B. — Electrode en nickel ex-formiate

Le nickel ex-formiate n'est pas initialement saturé en hydrogène. Cependant, d'après les résultats obtenus par diffraction électronique, il est probable qu'en mettant ce nickel dans l'eau, celle-ci s'adsorbe, en se dissociant ; deux sites voisins sont occupés, l'un par un atome d'hydrogène, l'autre par un radical OH :



L'adsorption d'hydrogène se fait alors sur les sites SH créés et nous aurons le même schéma SH(HH) que pour le nickel Raney, la quantité d'hydrogène structural étant de $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ et la quantité d'hydrogène chimisorbé réversiblement de $8 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Toutes les réactions de désorption électrochimique d'hydrogène sont les mêmes que dans le cas du nickel Raney et nous trouvons :

$$\alpha = 0,105$$

$$E_1 = (4,7 \Delta\Phi + 3) \text{ Kc}$$

avec $\Delta\Phi = -0,800 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence au calomel.

Cette étude met en évidence une similitude entre le nickel Raney et le nickel ex-formiate : le nickel Raney donne cependant de meilleurs résultats que le nickel ex-formiate ; ceci est dû au fait que, dans les conditions de fonctionnement de la pile (pression d'hydrogène voisine de la pression atmosphérique), le nickel Raney contient beaucoup plus d'hydrogène que le nickel ex-formiate. En faisant fonctionner la pile dans les conditions normales, c'est-à-dire avec apport d'hydrogène, seul l'hydrogène chimisorbé (HH) se consomme et nous sommes donc dans les conditions de réversibilité pour l'adsorption et la désorption. Il n'y a pas d'empoisonnement du catalyseur.

Bibliographie

1. HOWARD H.C. — *Chemistry of coal utilization*, John Wiley, éd., New-York, II, p. 1568-1585 (pour la partie historique).
2. DAVTYAN O.K. — *Conversion directe de l'énergie chimique des combustibles en énergie électrique*, Moscou, Académie des Sciences, 1947. Traduction : Electrical Research Ass. éd., G.B., réf. Trans/IB 884, 1949.
3. ADAMS A.M. — *J. Inst. Fuel*, 1953, 366.
4. KORDESCH K., MARTICOLA F. — *Monatsh Chem.*, 1953, 84, 1.
5. KORDESCH K., MARKO A. — *Ooesterr. Chem. Ztg*, 1951, 52, 125.
6. KORDESCH K. — *Ind. Engng. Chem.*, 1960, 52, 296.
7. VERREZ P. — *Thèse C.N.A.M.*, Paris, juin 1960.
8. JUSTI E. — *Jahrb. Akad. Wiss. Lit. Mainz*, 1955.
9. JUSTI E. — Brevet français d'invention n° 1 213 191
10. BAUR E., TREADWELL W.D., TRUMPLER G.L. — *Electrochem.*, 1921, 27, 199-208.
11. BACON F.T., FORREST J.S. — 5^e Conférence mondiale de l'énergie, Vienne, 1956, Sous-Section K, Rapport 119 K/4.
12. BACON F.T. — *Beama J.*, 1954, 61, 6-12.
13. A.I.E.F. — *Conférence*, janvier 1956, rapport CP 56-266
14. RIDEAL E. — *Z. Elektrochem.*, 1958, 62, 325-327.
15. *Oil and gas Journal*, fév. 1959, 57, 72-73.
16. BAUR E., PREIS H. — *Z. Elektrochem.* 1937, 43, 727.
17. DAVTYAN O.K. — *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S.* 1946, 107, 215.
18. GORIN E. — U.S. Patent n° 2 581 650 et 2 581 651, janvier 1952.
19. GORIN E., RECHT H.L. — *Mechan. Engng. Progr.*, 1959, 55, 51.
20. GORIN E., RECHT H.L. — *Mechan. Engng Progr.*, 1959, mars, 63.
21. *Petroleum week*, 1958, sept., 43.

22. JUSTI E., SPENGLER H. — Deutsches Patent n° 899 212, 21 b, 1401.
23. BISCHOFF K. — *Thèse Université de Brunswick*, 1951.
24. WATSON R.G.H. — *Direct Current*, 1952, 1, 30.
25. WATSON R.G.H. — *Research* 1954, 7, 34.
26. LAMB A.B., ELDER R.W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 137.
27. POSNER A.M. — *Fuel*, 1955, 34, 330.
28. STOCCHI M., FORABOSHI F.P. — *Instituto Lombardo (rend. sc.)*, 1957, A, 92, 43.
29. KAGAN. — *Thèse*, Paris, avril 1962.
30. MENARD J. — *Thèse*, Lyon, octobre 1962.
31. SASSOULAS R. — *Thèse*, Lyon, novembre 1963.
32. BERL W.G. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1943, 83, 253.
33. ADAMS A.M. — *Chem. and Process Engng.* juillet 1954, p. 199 ; août 1954, p. 238.
34. RANEY M. — U.S. Patent 1 563 767 (Dec. 1, 1925).
35. EMMETT. — *Catalysis I* (Reinhold publishing Corporation).
36. BRUNAUER. — *The adsorption of gases and vapors*, Oxford University Press, London, 1953.
37. BRUNAUER, EMMETT et TELLER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
38. IMELIK B., FRANÇOIS-ROSSETTI J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 24, 153.
39. PIERCE. — *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 149.
40. HALSEY. — *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 931.
41. BACHELARD. — *Thèse*, Lyon, avril 1959.
42. BALANDIN, GREGORIAN et JANISCHEVA. — *Zh. Obshch. Khim.*, 1940, 10, 1031.
43. BIRCUMSHAW et EDWARDS. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 50, 1800.
44. SMITH, CHADWELL et KIRSLIS. — *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 829.
45. KOKES R.J. et EMMETT P.H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 5032.
46. MARS P., SCHOLTEN J.J.F., ZWIETERING P. — N° 60, *Congrès de Catalyse*, Paris, juillet 1960.
47. BOUGAULT J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1699.
48. LITTMAN et DEW-HUGUES D. — *Ind. Engng Chim. U.S.A.*, 1959, 51, n° 5, 662-4
49. RANEY M. — *Ind. Engng. Chem.*, 1940, sept., 32, 1199.
50. MOZINGO R. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, 65, 1013.
51. BOUGAULT J., CATTELAINE E., CHABRIER P. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, T5, 1699.

52. FREIDLIN L.Kh., ZIMINOVA N.I. — *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* 1950, 74, 955.
53. MENARD et TRAMBOUZE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1963, 398.
54. AUBRY J. — *Thèse*, Grenoble, 1941.
55. AUBRY J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1974.
56. MOREAU A. — *Thèse*, Nancy, 1959.
57. VANDAELE C. — *Ind. Chim. Belg.*, 1952, 17, 581.
58. AUBRY J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1333.
59. SOKOLSKII, BEZVERKHOVA. — *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1954, 94, 493-496.
60. FREIDLIN L.Kh., ZIMINOVA N.I. — *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1950, 659.
61. FREIDLIN L.Kh., ZIMINOVA N.I. — *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1951, 145.
62. FREIDLIN, RUDNEVA. — *Voprosy Khim. Kinetiky, Katalysa i Reakcionnoi sposobnosti Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1957, 557-568.
63. KOKES, EMMETT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4, 497.
64. MENARD, TRAMBOUZE et PRETTRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1963, 401.
65. KAGAN, BONNEMAY, MENARD et TRAMBOUZE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 931-933.
66. BREDIG et ALLOLIO. — *Z. Phys. Chem.*, 1927, 41, 126.
67. THOMSON G.P. — *Nature (G.B.)*, 1929, 912, p. 123.
68. BREDIG, SCHWARZ von BERGKAMPF. — *Z. Phys. Chem. Bodenstein Festband*, 1958, 172.
69. COLOMBANI et WYART. — *C.R. Acad. Sci.*, 1942, 129, p. 215.
70. FINCH, WILLIAM et YANG. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, 43 A, 144.
71. LE CLERC et MICHEL. — *C.R. Acad. Sci.*, 1939, 208, 1583.
72. JACK. — a) *Acta Crystallogr.*, 1950, 3, 392. — b) *Acta Crystallogr.*, 1952, 5, 404.
73. TRILLAT J.J., TERTIAN L., TERAIO N., LECOMTE C. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 804.
74. THEODORESCU, GLODEANU. — *Académie de la République populaire roumaine, Studii si cercetari de Fizica*, 1960, 331.
75. FRANÇOIS-ROSSETTI, IMELIK. — *J. Chim Phys.*, 1954, 51, 9, 451-460.
76. AUSTIN L.G. — « *Fuel cells* » (Young), Reinhold Publishing Corporation éd., vol. I, p. 34-50.
77. BOCKRIS J.O'M., MAUSER H. — *Canad. J. Chem.*, 1959, vol. 37, p. 475-487.
78. KORTUM G., BOCKRIS J.O'M. — « *Textbook of Electrochemistry* », New-York, Elsevier Publishing Co., 1951, Vol. II, p. 400.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

« Les kryptonates radioactifs ».

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTRE, C. EYRAUD, B. IMELIK, Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 22 avril 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

Tables des matières

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11
1. Piles à hydrogène	12
2. Piles à oxyde de carbone	14
3. Piles utilisant d'autres combustibles gazeux	14
4. Piles à charbon	15
5. Piles Redox	15
PREMIERE PARTIE. — Etude de la pile et des électrodes.	
Chapitre I. — Rappels thermodynamiques	19
Chapitre II. — Etude du dispositif expérimental	21
1. Description de la cellule	21
2. Description des circuits de gaz et de potasse.....	22
3. Description du circuit électrique	23
Chapitre III. — Etude des électrodes	25
1. Etude de l'électrode à hydrogène :	
A) Electrode négative en nickel Raney.....	25
B) Electrode négative en nickel ex-formiate.....	28
2. Etude de l'électrode à oxygène :	
A) Electrode positive en charbon actif.....	30
B) Electrode positive en charbon actif et argent ..	30
Chapitre IV. — Fonctionnement de la pile :	
1. Pression des gaz nécessaires au fonctionnement de la pile sans consommation des électrodes	31
2. Résultats	33

DEUXIEME PARTIE. — Etude de l'adsorption et de la désorption d'hydrogène sur le nickel.

Chapitre I. — Etude bibliographique du nickel Raney :

1. Teneur en hydrogène 39
2. Nature des liaisons hydrogène-nickel dans le nickel Raney 41

Chapitre II. — Etude de la désorption et de l'adsorption d'hydrogène sur le nickel Raney :

1. Désorption électrochimique de l'hydrogène adsorbé sur le nickel Raney 43
2. Etude de l'adsorption d'hydrogène 45

Chapitre III. — Etude de l'empoisonnement du nickel Raney :

1. Etude au diffracteur électronique 49
2. Etude au spectrographe de masse..... 55

Chapitre IV. — Nature des liaisons hydrogène-nickel dans le nickel Raney 57

Chapitre V. — Etude de l'adsorption et de la désorption de l'hydrogène sur le nickel ex-formiate :

1. Adsorption d'hydrogène sur le nickel ex-formiate... 61
2. Etude de l'empoisonnement du nickel ex-formiate .. 62
3. Conclusions 63

TROISIEME PARTIE. — Etude cinétique des réactions de désorption électrochimique de l'hydrogène adsorbé sur le nickel.

Chapitre I. — Théorie :

1. Polarisation d'activation 67
2. Polarisation de concentration électrolytique..... 70
3. Résistance chimique de la pile 72
4. Equations cinétiques générales de la désorption électrochimique d'hydrogène 72
5. Approximations justifiables 73
6. Potentiel en circuit ouvert de l'électrode à hydrogène. 75

Chapitre II. — Résultats relatifs au nickel Raney :

1. Techniques opératoires	77
2. Etude du potentiel en circuit ouvert de l'électrode à hydrogène	78
3. Etude de la vitesse de désorption	84
4. Etude des courbes intensité-potentiel	89

Chapitre III. — Résultats relatifs au nickel ex-formiate :

1. Etude du potentiel en circuit ouvert de l'électrode à hydrogène	91
2. Etude de la vitesse de désorption	94
3. Etude des courbes intensité-potentiel	98

CONCLUSION GENERALE	101
---------------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	105
---------------------	-----

IMPRIMERIE SIBILAT
32, RUE MOLIERE LYON - 6^e

DÉPÔT LÉGAL :

- 2^e TRIMESTRE 1964 -
